

N° D'ORDRE :
2465
SÉRIE A N° 1599

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre POULENC

1^{re} THÈSE. — ETUDE DES BROMOSELS ALCALINS ET DES DÉRIVÉS
BROMO-PYRIDINÉS DU RHODIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 5 DECE 1935 devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

A. COTTON.....

M^{me} RAMART-LUCAS..... } *Examineurs.*

- 5 DECE 1935

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1935

N^o D'ORDRE :
2465
SÉRIE A N^o 1599

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

PAR

Pierre POULENC

1^{re} THÈSE. — ETUDE DES BROMOELS ALCALINS ET DES DÉRIVÉS
BROMO-PYRIDINÉS DU RHODIUM.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le **Novembre 1935** devant la Commission d'examen.

MM. G. URBAIN..... *Président.*

A. COTTON..... } *Examineurs.*

M^{me} RAMART-LUCAS.... }

PARIS

MASSON ET C^{ie}, ÉDITEURS

LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE

120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

—
1935

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

MM.

Doyen honoraire..... M. MOLLIARD.
Doyen..... C. MAURAIN, Professeur, Physique du Globe.

Professeurs honoraire	H. LE CHATELIER.	LÉON BRILLOUIN.	AUGER.
	H. LEDESQUE.	GOURSAT.	BLAISE.
	A. FERNBACH.	WALLERANT.	DANGEARD.
	A. LEDUC.	GUILLET.	JANET.
	Émile PICARD.	PÉCHARD.	LESPIEAU.
	Rémy PERRIER.	FREUNDLER.	MARCHIS.

PROFESSEURS

G. BERTRAND.....	T Chimie biologique.	A. DUFOUR.....	T Physique. (P. C. B.).
M. CAULLERY.....	T Zoologie (Évolution des êtres organisés).	L. DUNOYER.....	Optique appliquée.
G. URBAIN.....	T Chimie générale.	A. GUILLIERMOND.	T Botanique (P. C. B.).
Émile BOREL....	T Calcul des probabilités et Physique mathématique	M. JAVILLIER.....	Chimie biologique.
Jean PERRIN.....	T Chimie physique.	L. JOLEAUD.....	Paléontologie.
H. ABRAHAM.....	T Physique.	ROBERT-LÉVY....	Zoologie.
E. CARTAN.....	T Géométrie supérieure.	F. PICARD.....	Zoologie (Évolution des êtres organisés).
M. MOLLIARD.....	T Physiologie végétale.	Henri VILLAT....	T Mécanique des fluides et applications.
L. LAPICQUE.....	T Physiologie générale.	Ch. JACOB.....	T Géologie.
E. VESSIOT.....	T Mécanique analytique et Mécanique céleste.	P. PASCAL.....	T Chimie minérale.
A. COTTON.....	T Recherches physiques.	M. FRÉCHET.....	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
J. DRACH.....	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.	E. ESCLANGON...	T Astronomie.
Charles FABRY....	T Physique.	M ^{me} RAMART-LUCAS	T Chimie organique.
Charles PÉREZ....	T Zoologie.	H. BÉGHIN.....	T Mécanique physique et expérimentale.
Léon BERTRAND..	T Géologie structurale et géologie appliquée.	FOCH.....	Mécanique expérimentale des fluides.
P. PORTIER.....	T Physiologie comparée.	PAUTHENIER.....	Physique (P. C. B.).
E. RABAUD.....	T Biologie expérimentale.	De BROGLIE.....	T Théories physiques.
M. GUICHARD.....	Chimie minérale.	CHRÉTIEN.....	Optique appliquée.
Paul MONTEL.....	T Théorie des fonctions et Théorie des transformations.	P. JOB.....	Chimie générale.
P. WINTREBERT..	T Anatomie et histologie comparées.	LABROUSTE.....	Physique du Globe.
L. BLARINGHEM..	T Botanique.	PRENANT.....	Zoologie.
O. DUBOSQ.....	T Biologie maritime.	VILLEY.....	Mécanique physique et expérimentale.
G. JULIA.....	T Application de l'analyse à la Géométrie.	BOHN.....	Zoologie (P. C. B.).
C. MAUGUIN.....	T Minéralogie.	COMBES.....	Botanique.
A. MICHEL-LÉVY.	Pétrographie.	GARNIER.....	Calcul différentiel.
H. BÉNARD.....	T Mécanique expérimentale des fluides.	PÈRES.....	Mécanique des fluides.
A. DENJOY.....	T Calcul différentiel et calcul intégral.	HACKSPILL.....	Chimie (P. C. B.).
L. LUTAUD.....	T Géographie physique et géologie dynamique.	LAUGIER.....	Physiologie générale.
Eugène BLOCH....	T Physique théorique et physique céleste.	TOUSSAINT.....	Technique Aéronautique.
G. BRUHAT.....	Physique.	M. CURIE.....	Physique (P. C. B.).
E. DARMOIS.....	Physique.	G. RIBAUD.....	T Hautes températures.
A. DEBIERNE.....	T Radioactivité.	CHAZY.....	T Mécanique rationnelle.
		GAULT.....	Chimie (P. C. B.).
		CROZE.....	Physique.
		DUPONT.....	T Théories chimiques.
		LANQUINE.....	Géologie.
		VALIRON.....	Mathématiques.

Secrétaire..... A. PACAUD.
Secrétaire honoraire..... D. TOMBECK.



A MONSIEUR MARCEL DELÉPINE

Membre de l'Institut,
Membre de l'Académie de Médecine,
Professeur au Collège de France.

Hommage de ma respectueuse reconnaissance.

A MES PARENTS

A MA FEMME

ÉTUDE DES BROMOSELS ALCALINS ET DES DÉRIVÉS BROMO-PYRIDINÉS DU RHODIUM

Par PIERRE POULENC

INTRODUCTION

Les bromosels du rhodium n'avaient été étudiés jusqu'à présent que d'une façon incomplète ; les combinaisons pyridinées qui en dérivent étaient ignorées. Leur connaissance est l'objet du présent travail.

En entreprenant ces recherches, nous avons pour but non seulement de réaliser ces diverses combinaisons, mais encore et surtout de comparer les résultats obtenus avec ceux qui étaient connus pour les chlorosels correspondants et de voir dans quelle mesure le remplacement du chlore par le brome dans les réactions pouvait modifier ces dernières et donner naissance à de nouveaux types de complexes.

Dans un premier chapitre, nous avons étudié l'action des bromures alcalins sur le bromure de rhodium, et mis en évidence les différences très notables qui séparent les dérivés chlorés des dérivés bromés. Nos résultats complètent ou modifient ceux de nos devanciers.

Un deuxième chapitre a été consacré aux composés bromopyridinés. L'action de la pyridine sur le bromure de rhodium s'est montrée extrêmement complexe par suite du grand nombre de sels différents auxquels elle peut donner nais-

sance. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons décrit les combinaisons du bromure de rhodium avec le bromhydrate de pyridine en milieu plus ou moins acidifié par l'acide bromhydrique; dans la seconde partie, nous avons exposé les recherches relatives à l'action de la pyridine pure sur le bromure de rhodium, et avons étudié certaines réactions nouvelles des corps ainsi préparés.

Le présent travail a été fait sous la direction de M. le professeur Delépine à qui je suis heureux de pouvoir dire ici ma profonde reconnaissance pour la sollicitude qu'il n'a cessé de me témoigner, l'intérêt qu'il a toujours porté à mes travaux et les conseils dont il a bien voulu les éclairer.

Je tiens à exprimer ma vive gratitude à M. Albert Buisson qui a bien voulu mettre à ma disposition un laboratoire dans lequel j'ai pu terminer mes recherches.

CHAPITRE PREMIER

BROMOSELS ALCALINS DU RHODIUM

Les halogénures de rhodium (chlorure et bromure), peuvent fixer, dans certaines conditions, plusieurs molécules d'halogénures alcalins pour donner naissance à des halogénosels complexes de rhodium : chlorosels et bromosels.

1) Les chlorosels de rhodium connus depuis 1854 (Claus) (1), et étudiés par Claus (1), Gutbier et Huttlinger (2), Berzélius (3), Leidié (4), Delépine et Boussi (5), Gire (6), ont fait l'objet en 1927 d'une étude particulièrement approfondie qui a conduit M. Delépine (7) à compléter ou rectifier certaines données plus ou moins exactes publiées par les auteurs précédents. Les résultats des travaux de M. Delépine peuvent être résumés de la manière suivante :

Il existe deux séries de chlorosels complexes hexacoordinés :

a) *Type hexachlorure* : $[\text{RhCl}_6]\text{M}^3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, représenté par les sels isomorphes de lithium et de sodium cristallisant avec 12 molécules d'eau, et les sels isomorphes de potassium, ammonium, rubidium et césium cristallisant avec 1 molécule d'eau.

b) *Type aquo-pentachlorure* : $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5]\text{M}^2$, dont les sels de potassium, ammonium, rubidium et césium ont été préparés par Delépine (7). Le sel de sodium l'a été récemment par un auteur japonais.

En solution aqueuse s'établit l'équilibre suivant :



En réalité l'hexachlorure ne se forme qu'en présence d'un assez gros excès de chlorure alcalin, et mis en solution dans l'eau pure, il se transforme en grande partie en aquopentachlorure, qui représente le type le plus stable, tout au moins pour les sels de potassium, ammonium, rubidium et césium ; pour les sels de lithium et de sodium en effet, les composés de formule $[\text{RhCl}_6]\text{M}^3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, sont d'une stabilité parfaite.

II) Les bromosels ne sont guère connus que depuis 1908, (Gutbier et Huttlinger (2)), et leur étude a été moins poussée que celle des chlorosels. Les résultats obtenus par Goloubkine (8) d'une part, Gutbier et Huttlinger (2) d'autre part, ont conduit ces auteurs à n'admettre pour les bromosels de rhodium que la seule existence du type $[\text{RhBr}_5]\text{M}^2$.

1° Les sels préparés par Gutbier et Huttlinger sont $[\text{RhBr}_5]\text{K}^2$, $[\text{RhBr}_5]\text{Rb}^2$, $[\text{RhBr}_5](\text{NH}_4)^2$, $[\text{RhBr}_5]\text{Cs}^2$.

2° Les sels préparés par Goloubkine sont : $[\text{RhBr}_5]\text{Na}^2$, $[\text{RhBr}_5]\text{K}^2$, $[\text{RhBr}_5](\text{NH}_4)^2$, $[\text{RhBr}_5]^2\text{Ba}^2$.

D'après ces auteurs, les bromosels différaient très sensiblement des chlorosels, les formules des uns et des autres n'appartenant pas au même type. Cette constatation un peu inattendue d'une part, et d'autre part le fait que certaines analyses relevées dans les mémoires précédents étaient sujettes à critique, ainsi que nous le montrerons dans la suite, nous ont amené à reprendre l'étude des bromosels alcalins du rhodium. Nous sommes arrivé à des résultats nettement différents de ceux qui sont résumés ci-dessus.

Notre travail comprend les recherches relatives :

1° aux bromosels de lithium, sodium, potassium, rubidium et césium ;

2° aux chloro-bromosels de potassium.

Avant de passer à l'exposé détaillé des méthodes de préparation et des propriétés des complexes que nous avons obtenus, nous donnerons le mode d'obtention de la solution de bromure de rhodium qui nous a servi de point de départ

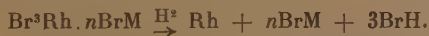
ainsi que le procédé d'analyse que nous avons employé au cours de tout ce travail.

Préparation du bromure de rhodium en solution. — Une quantité déterminée de rhodium-hexachlorure de sodium $[\text{RhCl}_6]\text{Na}^3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ (préparé par chloruration au rouge d'un mélange de chlorure de rhodium et de chlorure de sodium) est dissoute dans l'eau distillée à 80° ; on verse peu à peu dans la solution rouge obtenue de la lessive de soude pure jusqu'à ce que l'eau surnageante soit incolore. Le précipité jaune qui se forme est lavé très soigneusement avec de l'eau chaude par décantations successives et finalement essoré. Il est très difficile d'enlever les dernières traces de chlorure de sodium retenu très énergiquement par l'oxyde. Néanmoins, lorsque par addition de nitrate d'argent aux eaux de lavage on n'obtient plus qu'une solution légèrement opalescente, l'état de pureté de l'oxyde est suffisant pour la préparation des sels.

On ne peut guère éviter qu'une faible partie de l'oxyde à l'état colloïdal ne passe au moment de l'essorage à travers le filtre; on le récupère d'ailleurs, en le laissant reposer 48 heures ou davantage, si cela est nécessaire, dans son eau-mère; à ce moment, il forme au fond du vase un dépôt qu'il est facile de séparer.

L'oxyde de rhodium est alors dissous au bain-marie dans la quantité théorique d'acide bromhydrique à 40° Bé. La solution obtenue, rouge-brun foncé, est filtrée et employée telle quelle pour les préparations des bromosels complexes.

Procédé d'analyse. — Dans un tube dont une moitié, amincie par étirage, reçoit du carbonate de sodium anhydre, on place la nacelle renfermant le produit à analyser, et l'on fait passer au rouge sombre un courant d'hydrogène. Le sel est décomposé suivant la réaction :



L'acide bromhydrique est absorbé par le carbonate de

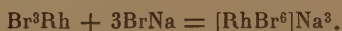
sodium qu'on dissout ensuite dans l'eau ; le brome est dosé à l'état de bromure d'argent.

La nacelle contient après passage de l'hydrogène le mélange rhodium + bromure alcalin (exception faite pour le sel d'ammonium dont le brome du bromure d'ammonium se trouve dans le carbonate de sodium). On reprend par l'eau, on filtre ; le rhodium retenu par le filtre est pesé après calcination, le bromure alcalin dissous dans l'eau est évaporé dans une capsule de platine tarée, est séché deux heures à l'étuve à 130°, puis pesé, ou encore dosé à l'état de bromure d'argent.

Rhodium-hexabromure de sodium



Préparation. — Ce composé s'obtient très aisément en faisant réagir en solution aqueuse, suivant les quantités théoriques, du bromure de rhodium sur du bromure de sodium.



Mode opératoire. — Une solution renfermant 17 g. de bromure de rhodium est additionnée de 20 g. 7 de bromure de sodium ($\text{BrNa} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$) préalablement dissous dans l'eau. Par évaporation au bain-marie, la liqueur rouge-brun vire au rouge foncé plus franc ; ce changement de teinte indique la formation du complexe ; en concentrant convenablement il se dépose après refroidissement des cristaux rouge foncé qui sont lavés à l'alcool à 60°.

On peut obtenir de très beaux cristaux par une évaporation lente sous vide partiel en présence d'acide sulfurique.

Il est nécessaire, avant d'analyser ce corps, de le mettre pendant 24 heures dans un dessiccateur garni de potasse en morceaux, afin de lui faire perdre la plus grande partie de son eau de cristallisation ; si l'on ne prend pas cette précau-

tion, les cristaux, chauffés trop brusquement dans le tube à analyse, fondent dans leur eau de cristallisation, et la masse se réduit ensuite beaucoup plus difficilement dans l'hydrogène.

Analyse. — Subst. 1,008; Rh : 0,1208; BrNa : 0,3577; BrAg : 0,6519. Trouvé 0/0 : Rh : 12,05; BrNa : 35,74; Br : 27,72. Calculé pour $[\text{RhBr}_6]\text{Na}^3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; Rh : 11,87; BrNa : 35,60; Br : 27,63.

Les éléments dosés représentent 75,51 0/0 du poids total de la substance analysée; la différence 24,49 0/0 peut être considérée comme de l'eau (Calculé pour $12\text{H}_2\text{O}$: 24,89).

Le dosage de l'eau de cristallisation peut être fait directement par chauffage à l'étuve; à 130° la perte correspond à 22,78 0/0 du poids de la substance (Calculé pour $11\text{H}_2\text{O}$: 22,78). Ce n'est qu'à 180° que part la dernière molécule d'eau; à cette température la perte de poids est de 24,80 0/0, au lieu de 24,98 (Calculé pour $12\text{H}_2\text{O}$).

Propriétés. — Le rhodium-hexabromure de sodium se présente sous forme de gros cristaux rouge foncé, paraissant noirs sous quelque épaisseur, et n'appartenant pas au système rhomboédrique comme le composé chloré correspondant. Ce corps est très stable à l'air, ce qui le distingue encore du rhodium-hexachlorure de sodium dont les cristaux s'effleurissent rapidement dans les mêmes conditions. Il est très soluble dans l'eau, très peu soluble au contraire dans l'alcool à 60°.

Remarques. — C'est le seul, parmi les bromosels que nous ayons obtenus, dans lequel l'hexacoordination du rhodium soit évidente, les six atomes de brome étant placés aux sommets de l'octaèdre de Werner. Ce composé, par sa formule, se rapproche tout à fait du rhodium-hexachlorure de sodium.

Goloubkine (8), en mélangeant des solutions titrées de bromure de sodium et de bromure de rhodium, dans les proportions de 2 molécules du premier pour 1 molécule du second, et en ajoutant ensuite un léger excès de bromure

de rhodium, a isolé des cristaux auxquels il a attribué la formule $[\text{RhBr}^5]\text{Na}^2$, d'après les résultats d'analyse suivants :

Trouvé o/o : Rh : 17,45 ; Br (lié à Rh) : 42,56 ; Br (lié à Na) : 28,57 ; Na : 7,34. Calculé pour $\text{RhBr}^3 \cdot 2\text{NaBr}$: 18,74 ; Br (lié à Rh) : 43,72 ; Br (lié à Na) : 29,15 ; Na : 8,39.

Le rapport atomique du brome au rhodium tel qu'il ressort de cette analyse est égal à 5,25 ; il est donc supérieur de 5 o/o au nombre théorique. De plus, la somme des éléments dosés est égale à 96 o/o du poids initial de la substance, et il est logique de rapporter à de l'eau de cristallisation la différence de 4 o/o non dosée. On voit que la formule donnée par Goloubkine ne répond pas exactement aux nombres de son analyse.

Nous avons essayé, en mélangeant du bromure de sodium avec un excès de bromure de rhodium, de reproduire le corps décrit pour Goloubkine, mais nous n'avons jamais obtenu que le rhodium hexabromure de sodium. Une fois seulement, en fin de cristallisation, en présence d'un excès considérable de bromure de rhodium, nous avons isolé une poudre répondant approximativement à la formule $\text{Rh}^2\text{Br}^{11}\text{Na}^5 \cdot 18\text{H}^2\text{O}$, qui était probablement un mélange équimoléculaire de $[\text{RhBr}^6]\text{Na}^3 \cdot 12\text{H}^2\text{O}$ et de $[\text{RhBr}^5]\text{Na}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$. Nous pensons en effet, que le composé $[\text{RhBr}^5]\text{Na}^2 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ existe, par analogie avec le sel de lithium dont nous donnons maintenant la préparation.

Rhodium-pentabromure de lithium



Lorsque nous avons fait agir, dans des conditions semblables à celles qui donnent naissance au rhodium-hexachlorure de sodium, du bromure de lithium sur du bromure de rhodium, nous n'avons pas obtenu le rhodium-hexabromure de lithium, mais un corps dont l'analyse a fourni pour le rap-

port BrLi/Rh un nombre très voisin de 2. En augmentant la proportion de bromure de lithium vis-à-vis du bromure de rhodium, le résultat a été le même. Ces expériences nous ont donc amené à penser que le bromosel de lithium qui se formait réellement était le pentabromure. Ce dernier étant difficilement purifiable, à cause de sa grande solubilité dans tous les solvants, nous l'avons préparé en partant des quantités théoriques des composants, suivant la réaction : $\text{Br}^3\text{Rh} + 2\text{BrLi} \rightarrow [\text{RhBr}^5]\text{Li}^2$.

Préparation. — Une solution renfermant 11 g. 43 de bromure de rhodium est additionnée de 5 g. 80 de bromure de lithium (BrLi) préalablement dissous dans l'eau; la liqueur rouge foncé est concentrée jusqu'à cristallisation, d'abord au bain-marie, puis sous vide sulfurique. La masse cristalline séparée de sa solution-mère est essorée, puis maintenue sous cloche à acide sulfurique jusqu'au moment de l'analyse; ce corps étant très avide d'eau, on arrive de cette manière à ce qu'il garde un poids constant.

Analyse. — Le bromure de lithium, très déliquescent, ne peut être dosé directement; il est transformé en sulfate de lithium, que l'on pèse.

I. Subst. 0,3033; Rh : 0,0507; SO^4Li^2 : 0,0552; BrAg : 0,2733. — II. Subst. 0,7727; Rh 0,1152; SO^4Li^2 : 0,1231; BrAg : 0,6042. Trouvé o/o : I. Rh : 16,72; BrLi : 28,74; Br : 38,36. — II. Rh : 16,40; BrLi : 27,69; Br : 36,59. Calculé o/o : Rh : 16,48; BrLi : 27,82; Br : 38,37.

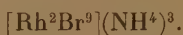
Les éléments dosés représentent 82,25 o/o du poids total de la substance analysée; la différence, que l'on peut considérer comme de l'eau, est de 17,75 (Calculé pour $6\text{H}^2\text{O}$: 17,30).

L'eau est difficile à doser directement par chauffage à l'étuve car il faut monter à des températures dépassant 250° pour enlever les dernières traces d'eau. Toutefois cette déshydratation se fait régulièrement, et aucune discontinuité n'a été observée qui aurait indiqué une différence entre la der-

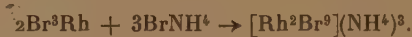
nière molécule d'eau et les précédentes ; la preuve de l'existence d'une molécule d'eau de constitution (la formule du corps étant : $[\text{Rh}(\text{H}^2\text{O})\text{Br}^5]\text{Li}^2 + 5\text{H}^2\text{O}$), devrait faire l'objet d'une étude spéciale.

Propriétés. — Poudre granuleuse, rouge foncé, très hygroscopique.

Di-rhodium-nonabromure d'ammonium



Préparation. — Ce composé s'obtient très aisément en faisant réagir en solution aqueuse, suivant les quantités théoriques, du bromure d'ammonium sur du bromure de rhodium :



Mode opératoire. — Une solution renfermant 11 g. 43 de bromure de rhodium est additionnée de 3 g. 43 de bromure d'ammonium dissous préalablement dans l'eau ; elle est évaporée au bain-marie jusqu'à ce que des cristaux commencent à apparaître ; par refroidissement se déposent de nombreux et fins cristaux, très brillants, qui sont séparés de leur eau-mère, essorés, puis lavés avec de l'alcool à 80°, enfin séchés à l'air.

L'eau-mère, concentrée à nouveau, peut donner encore quelques cristaux semblables aux précédents.

Analyse. — Le sel ne change pas de poids à l'étuve. Le bromure d'ammonium étant volatil, la nacelle ne contient plus, après réduction au rouge, que le rhodium ; le brome du bromure d'ammonium se retrouve à l'état de bromure de sodium avec le brome du bromure de rhodium.

Subst. 0,3324 ; trouvé : Rh : 0,0693 ; BrAg : 0,5732. Trouvé o/o : Rh : 20,85 ; Br : 73,38. Calculé o/o pour $[\text{Rh}^2\text{Br}^9](\text{NH}^4)^3$: Rh : 21,02 ; Br : 73,45.

Dosage de l'ammoniaque. — Il se fait en déplaçant l'ammoniac par la soude, après l'addition de sulfure de sodium qui a pour but d'éviter que l'ammoniac déplacé ne rentre à l'intérieur du complexe et ne passe plus à la distillation.

Subst. 0,7733 (auquel on ajoute 1 cm³ de soude pure et 5 g. de sulfure de sodium) NH⁴ 0/o. Trouvé : 5,47. Calculé : 5,52.

Propriétés. — Le di-rhodium-nonabromure d'ammonium se présente sous forme de cristaux verts microscopiques, à contour hexagonal, donnant avec l'eau et l'alcool à 60°, des solutions brun-rouge; isomorphes avec les sels de potassium, rubidium et césium qui seront décrits plus loin.

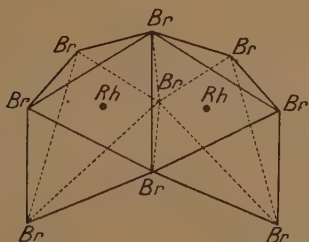


Fig. 1.

Remarques. — La formule de ce corps peut être représentée dans l'espace, avec conservation de l'hexacoordination, par deux octaèdres de Werner accolés par une face, les atomes de brome occupant tous les sommets et un atome de rhodium étant situé au centre de chacun des deux octaèdres.

Nous avons tenté, en faisant varier dans de larges proportions les quantités respectives de bromure d'ammonium et de bromure de rhodium, de préparer un bromosel d'ammonium autre que celui qui vient d'être décrit,

En faisant agir sur du bromure de rhodium un gros excès de bromure d'ammonium ou mieux un mélange de bromure d'ammonium et d'acide bromhydrique, nous avons pu isoler différentes portions constituées par des poudres cristallines dans lesquelles le rapport atomique Br/Rh sans jamais égaler 5, s'en rapprochait sensiblement ; aussi croyons-nous à l'existence du sel d'ammonium $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}](\text{NH}^4)^4$.

Goloubkine ⁽⁸⁾, d'une part, Gutbier et Huttlinger ⁽²⁾ d'autre part avaient conclu, d'après leurs analyses que nous donnons ci-dessous, à la seule existence du composé $[\text{RhBr}^5](\text{NH}^4)^2$.

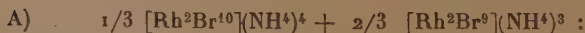
Analyses :

Goloubkine	Gutbier et Huttlinger	$[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}](\text{NH}^4)^4$	$[\text{Rh}^2\text{Br}^9](\text{NH}^4)^3$
Rh o/o : 20,41	I. 20,69 II. 20,42	19,12	21,02
Br o/o : 73,47	I. 74,26 II. 73,54	74,19	73,45

Il est aisé de voir que les nombres donnés par les auteurs précédemment cités se rapprochent beaucoup plus de ceux qu'exige la formule $[\text{Rh}^2\text{Br}^9](\text{NH}^4)^3$ que de ceux qui correspondent à $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}](\text{NH}^4)^4$. Au reste, le rapport atomique Br/Rh calculé d'après les résultats de Goloubkine est égal à 4,62, d'après ceux de Gutbier et Huttlinger à 4,63 (moyenne), nombres beaucoup plus voisins de 4,5 que de 5.

Nous pensons donc que ces auteurs n'ont isolé que des mélanges de $[\text{Rh}^2\text{Br}^9](\text{NH}^4)^3$ et de $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}](\text{NH}^4)^4$.

Par exemple :



Calculé :

Rh o/o : 20,35 Br o/o : 73,69

Analyse de Goloubkine :

Rh o/o : 20,41 Br o/o : 73,45

B) $\frac{1}{4} [\text{Rh}^2\text{Br}^{10}](\text{NH}^4)^4 + \frac{3}{4} [\text{Rh}^2\text{Br}^9].(\text{NH}^4)^3 :$

Calculé :

Rh o/o : 20,53 Br o/o : 73,64

Analyse de Gutb. et Hult. (moyenne) :

Rh o/o : 20,55 Br o/o : 73,91

Rhodium-bromures de potassium.

En chauffant au bain-marie une solution de bromure de rhodium additionnée de bromure de potassium nous avons obtenu par évaporations successives et de plus en plus poussées, des dépôts cristallins non homogènes et dont le pourcentage en rhodium, variait en général, en raison inverse de la concentration en bromure alcalin de la solution. D'autre part en examinant sous le microscope l'évaporation d'une goutte d'un liquide renfermant du bromure de rhodium et du bromure de potassium dans la proportion de 1 molécule du premier pour 3 molécules du second, nous avons constaté qu'il se déposait deux espèces de cristaux : les premiers, de beaucoup les plus nombreux, de contour hexagonal, de couleur verte, étaient tout à fait semblables aux cristaux de di-rhodium-nonabromure d'ammonium ; les seconds, apparaissant tout à fait à la fin de l'évaporation, se déposaient en même temps que le bromure de potassium en excès ; c'étaient des cristaux très gros, orangé foncé, ayant la forme de prismes rectangulaires.

Nous avons répété cette expérience en remplaçant une partie du bromure de potassium par de l'acide bromhydrique pour éviter le dépôt de bromure de potassium en fin de cristallisation ; dans ce cas, il ne se dépose que quelques cristaux hexagonaux, puis apparaissent en grande quantité de nouveaux cristaux rouges caractéristiques, précédant le prismes rectangulaires.

Nous avons déterminé les limites de formation des trois formes cristallines observées, et avons identifié celles-ci en faisant cristalliser des solutions de bromure de rhodium renfermant du bromure de potassium en proportion bien définie.

Rapport moléculaire $\text{BrK}/\text{Br}^3\text{Rh} = A$.

Milieu neutre : Cristaux déposés.

$1,5 < A < 6$: Hexagones ($[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{K}^3$)

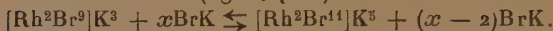
$6 < A < 10$: Mélange hexagones + prismes rectangul.

$A > 10$: Prismes rectangulaires ($[\text{Rh}^2\text{Br}^{11}]\text{K}^5$).

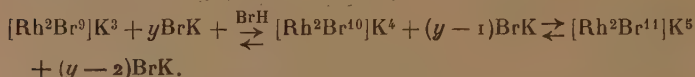
Milieu acide : majorité d'octaèdres ($[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{K}^4$).

Une solution de bromure de rhodium additionnée de bromure de potassium donne donc lieu aux équilibres suivants :

Milieu neutre : (fig. 2, pl. I).



Milieu acide :



Di-rhodium-nonabromure de potassium



Préparation. — Nous l'avons préparé à partir des quantités théoriques des composants suivant la réaction :



en tenant compte de ce que, des trois bromosels de potassium, celui-ci est le seul qui soit stable à chaud, et de ce que sa zone de stabilité est beaucoup plus étendue en milieu neutre qu'en milieu acide.

Mode opératoire. — Une solution renfermant 17 g. de bromure de rhodium est additionnée de 8 g. 5 de bromure de potassium dissous préalablement dans l'eau, et chauffée au bain-marie ; la liqueur d'abord rouge franc vire au rouge-

brun avec reflets verdâtres, ce changement de teinte indiquant la formation progressive du complexe. On évapore à chaud presque à siccité pour chasser les traces d'acide bromhydrique pouvant provenir de l'acidité de la solution de bromure de rhodium, et pour décomposer le di-rhodium-décabromure de potassium qui aurait pu se former. Le dépôt cristallin est essoré, lavé à l'alcool à 95°, puis à l'éther.

Analyses. — I. Subst. 0,5527; Rh : 0,1101; BrK : 0,1900; BrAg : 0,5900. — II. Subst. 0,4659; Rh : 0,0928; BrK : 0,1628; BrAg : 0,5022. Trouvé o/o : I. Rh : 19,92; BrK : 34,37; Br : 45,43. — II. Rh : 19,91; BrK : 34,92; Br : 45,91. Calculé pour $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{K}^3$: Rh : 19,75; BrK : 34,26; Br : 45,98.

Propriétés. — Cristaux verts, microscopiques, à contour hexagonal (fig. 3, pl. I), isomorphes avec le sel d'ammonium $[\text{Rh}^2\text{Br}^9](\text{NH}_4)^3$, insolubles dans l'alcool à 95°, solubles dans l'alcool à 60°. La solution aqueuse de ce sel est neutre au tournesol, ce qui la différencie des solutions aqueuses des deux autres bromosels de potassium qui sont acides.

Remarques. — La formule de ce corps peut être représentée dans l'espace comme celle du sel d'ammonium correspondant, par deux octaèdres accolés par une face. Cet accollement, qui est évidemment le plus rigide de ceux que l'on peut réaliser (face, arête, sommet), expliquerait la grande stabilité de ce composé.

Nous n'avons pu reproduire le sel de formule $[\text{RhBr}^5]\text{K}^2$ anhydre qu'avaient préparé Goloubkine (8), Gutbier et Huttlinger (2).

Les derniers auteurs l'obtenaient en faisant passer au rouge, sur du rhodium divisé et mélangé de bromure de potassium, du brome entraîné par un courant de gaz carbonique. En répétant cette expérience, nous n'avons pu isoler que le di-rhodium-nonabromure de potassium.

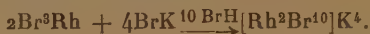
La méthode de préparation de Goloubkine était analogue à celle que nous avons employée; nous ne nous expliquons

pas les résultats qui ont été obtenus par cet auteur ; il est à noter, au reste, qu'une de ses analyses sur les deux qui figurent dans son mémoire et dont les résultats sont : Rh 0/o = 18,7, BrK 0/o = 12,3 + 26,39 = 38,67, donne comme rapport BrK/Rh : 1,78, nombre aussi rapproché de 1,5 que de 2.

Di-rhodium-décabromure de potassium



Préparation. — Nous l'avons préparé en opérant en milieu acide et en employant les quantités théoriques des composants suivant la réaction :



Mode opératoire. — Une solution renfermant 5 g. 70 de bromure de rhodium est additionnée de 3 g. 83 de bromure de potassium dissous dans la quantité minimum d'eau, et de 33 cm³ d'acide bromhydrique à 40° Bé. La liqueur rouge foncé est chauffée au bain-marie et concentrée jusqu'à poids total de 83 g. ; par refroidissement se déposent des cristaux que l'on sépare de leur eau-mère et que l'on lave avec une petite quantité d'alcool à 60° et avec de l'éther.

Analyse. — I. Subst. 0,7317 ; Rh : 0,1181 ; BrK : 0,2710 ; BrAg : 0,6495. — II. Subst. 0,8860 ; Rh : 0,1460 ; BrK : 0,3321. Trouvé 0/o : Rh 16,14 ; BrK : 37,64 ; Br : 37,74. — II. Rh : 16,47 ; BrK : 37,47. Calculé pour $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{K}^4 \cdot 6\text{H}^2\text{O}$: Rh : 16,22 ; BrK : 37,48 ; Br : 37,80.

Dosage de l'eau de cristallisation. — Subst. 0,4708 ; perte par chauffage de 1 h. à 120° : 0,0407 ; H²O 0/o. Calculé : 8,50. Trouvé : 8,66.

Si l'on chauffe à une température supérieure à 120°, le corps est décomposé et il perd du brome, comme le montrent les nombres de l'analyse suivante : (corps chauffé à 140°).

Perte : 9,92 0/o ; Br 0/o : 36,21 (au lieu de 37,80).

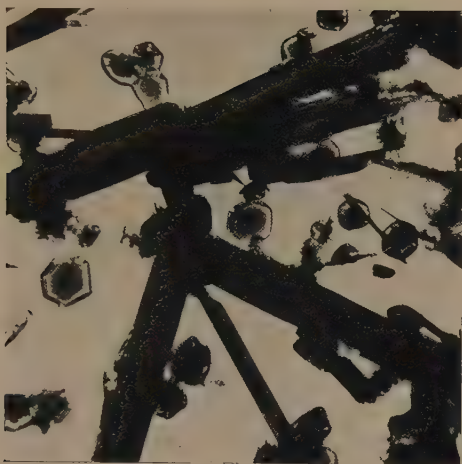


Fig. 2.
 $\text{Rh}^2\text{Br}^9\text{K}^3 + \text{Rh}^2\text{Br}^{41}\text{K}^5, 6\text{H}_2\text{O}.$

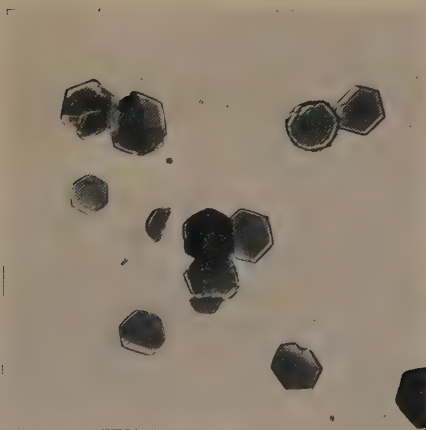


Fig. 3.
 $\text{Rh}^2\text{Br}^9\text{K}^3.$

MASSON ET Cie, ÉDITEURS

Propriétés. — Ce corps est constitué par de beaux cristaux rouge foncé, octaédriques, solubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool à 60°. La solution aqueuse de ce composé présente au tournesol une réaction légèrement acide, indiquant un commencement d'hydrolyse.

Remarques. — Nous avons donné à ce complexe la formule doublée $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{K}^4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ plutôt que la formule $[\text{RhBr}^5]\text{K}^2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, afin de respecter l'hexacoordination du rhodium ; la formule dans l'espace est ainsi représentée par

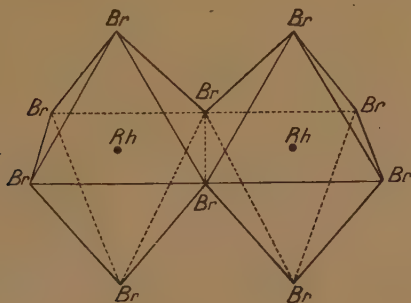


Fig. 4.

2 octaèdres de Werner accolés par une arête, les atomes de brome étant situés aux sommets des deux octaèdres, et un atome de rhodium étant placé au centre de chaque octaèdre. Cette représentation est d'autant plus logique que la formule de ce complexe est intermédiaire entre celles des composés $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{K}^3$ et $[\text{Rh}^2\text{Br}^{11}]\text{K}^5$, dont les formules ne sont pas dédoublables, et qui ne peuvent être représentés autrement que par deux octaèdres accolés.

Di-rhodium-undécabromure de potassium



Préparation. — Nous l'avons préparé en milieu neutre, l'isolement de ce corps étant plus facile en l'absence de di-rhodium-décabromure de potassium. Pour être assuré de

la neutralité du milieu, nous sommes parti du rhodium-nonabromure de potassium sur lequel nous avons fait agir un excès de bromure de potassium suivant la réaction :



Mode opératoire. — Une solution aqueuse renfermant 10 g. de di-rhodium-nonabromure de potassium est additionnée de 19 g. 4 de bromure de potassium dissous dans la quantité minimum d'eau, puis concentrée au bain-marie jusqu'à poids total de 75 g. environ; après refroidissement on laisse la liqueur se concentrer par évaporation lente à l'air libre. Dans la masse ne tardent pas à apparaître de beaux cristaux que l'on sépare de leur eau-mère avant que ne se dépose le bromure de potassium, et qu'on lave avec un mélange de 4 parties d'acide acétique pour 1 partie d'eau. Le rendement est de 50 o/o. Nous n'avons pu trouver, malgré de multiples essais, un liquide parfait pour laver le sel obtenu, ce dernier se décomposant dans tous les solvants du bromure de potassium. Le mélange eau-acide acétique, quoique le meilleur, n'est pas cependant sans action sur le corps; aussi n'avons-nous pu obtenir pour celui-ci une analyse aussi bonne que pour les autres composés. Lorsque les cristaux sont très gros, on peut se contenter de les essuyer avant de les analyser.

Analyses. — I. Subst. 0,3881; Rh : 0,0555; BrK : 0,1720; BrAg : 0,3023. — II. Subst. 0,3973; Rh : 0,0590; BrK : 0,1710; BrAg : 0,3127. — III. Subst. 0,1926; Rh : 0,0286; BrK : 0,0818; BrAg : 0,1620. Trouvé o/o. — I. Rh : 14,66; BrK : 44,44; Br : 38,15. — II. Rh : 14,85; BrK : 43,05; Br : 33,50. — III. Rh : 14,85; BrK : 42,47; Br : 35,70. — Moyenne : Rh : 14,66; BrK : 43,32; Br : 34,12; total des éléments dosés : 92,10. Calculé : Rh : 14,83; BrK : 42,86; Br : 34,53; total des éléments dosés : 92,22.

Le dosage de l'eau de cristallisation ne peut se faire directement. Ce corps, en effet, s'hydrolyse lorsqu'on veut le dessécher; mis dans un dessiccateur, on voit apparaître des fumées blanches d'un hydrate d'acide bromhydrique.

H²O trouvé (par différence) : 100 — 92,10 = 7,90, Calculé : 7,78.

Propriétés. — Ce corps est constitué par des cristaux tabulaires (voir fig. 5, pl. II), allongés, rouge foncé, très réfringents. Sa solution aqueuse présente une réaction franchement acide au tournesol indiquant une hydrolyse assez avancée.

Remarques. — Ce qui caractérise ce composé, c'est son instabilité très grande; c'est le terme ultime de la série de

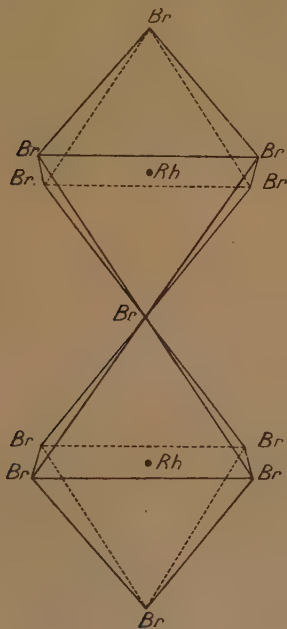


Fig. 6.

bromosels potassiques et l'on conçoit qu'on ne puisse isoler l'hexabromure dont l'instabilité doit être encore plus grande. La formule de ce corps peut être représentée dans l'espace par deux octaèdres de Werner accolés par un sommet. Cet accollement est le moins rigide de ceux que l'on peut réaliser entre deux octaèdres et peut expliquer l'instabilité de l'undécabromure.

Bromosels de Rubidium.

Nous avons obtenu, en étudiant les sels de rubidium, des résultats tout à fait analogues à ceux que nous avons observés avec les sels de potassium.

Nous avons ainsi préparé le di-rhodium-nonabromure de rubidium. Nous avons seulement constaté l'existence du di-rhodium-décabromure et de l'undécabromure de rubidium. Nous n'avons, en effet, jamais obtenu que des traces de ces deux corps, pour les raisons suivantes : d'une part le di-rhodium-nonabromure de rubidium étant peu soluble dans l'eau, c'est toujours ce composé qui prend naissance lorsqu'on ajoute du bromure de rubidium à une solution de bromure de rhodium ; l'eau-mère, qui par concentration fournit les deux autres sels, est à peine teintée de rose ; — d'autre part, comparativement aux autres sels de potassium il faut une plus forte proportion de bromure alcalin pour obtenir les déca- et undécabromures de rubidium ; ce fait contribue à diminuer encore la solubilité du nona-bromure dans la solution où il prend naissance.

N'ayant pas pu analyser les di-rhodium déca- et undécabromures de rubidium, nous les avons identifiés par leur isomorphisme avec les sels de potassium correspondants. Nous avons pu, en particulier, faire une microphotographie de l'undécabromure (voir fig. 7, pl. II).

Di-rhodium-nonabromure de rubidium

Préparation. — Elle se fait en partant des quantités théoriques des composants suivant la réaction :



Une solution aqueuse renfermant 11 g. 43 de bromure de rhodium est chauffée au bain-marie bouillant et additionnée de 8 g. 24 de bromure de rubidium préalablement dissous dans l'eau ; le bromosel complexe se précipite au fur et à

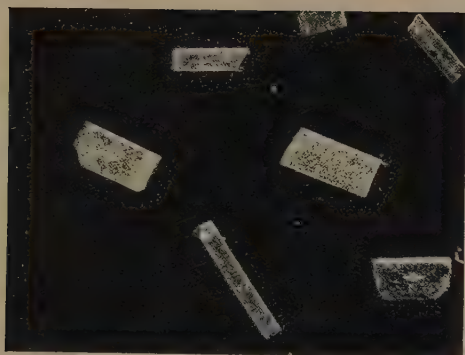


Fig. 5.
 $\text{Rh}^2\text{Br}^{11}\text{K}^5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

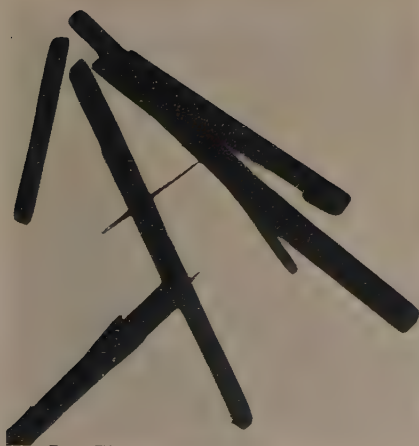


Fig. 7.
 $\text{Rh}^2\text{Br}^{11}\text{Rb}^5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.



Fig. 8.
 $\text{Rh}^2\text{Br}^{11}\text{Cs}^5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

mesure de sa formation. La réaction terminée, le précipité est essoré, lavé avec une petite quantité d'alcool à 60° et séché à l'air.

Analyses. — Sel anhydre. Subst. 0,3705; Rh : 0,0653; BrRb : 0,1552; BrAg : 0,3522. Trouvé o/o : Rh : 17,62; BrRb : 41,89; Br : 40,45. Calculé : Rh : 17,42; BrRb : 41,99; Br. 40,59.

Propriétés. — Ce corps se présente sous forme de cristaux microscopiques, vert-foncé, à contour hexagonal, isomorphes avec les cristaux du sel de potassium correspondant. Sa solubilité dans l'eau à 20° est de 3 g. 40 au litre.

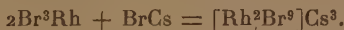
Bromosels de Césium.

Nous avons isolé et analysé le di-rhodium-nonabromure de césium; nous avons identifié l'undécabromure, dont nous n'avons pu préparer une quantité suffisante pour faire une analyse, mais dont l'isomorphisme avec les sels correspondants de potassium et rubidium ne fait pas de doute (voir fig. 8, pl. 2). Nous n'avons pu, par contre, mettre en évidence l'existence du décabromure.

Di-rhodium-nonabromure de césium



Préparation. — Nous l'avons préparé en employant les proportions théoriques des composants, suivant la réaction :



Mode opératoire. — Une solution aqueuse renfermant 3 g. 51 de bromure de rhodium est additionnée de 3 g. 28 de bromure de césium préalablement dissous dans l'eau. Le précipité formé est essoré, lavé avec de l'alcool à 60° et avec une petite quantité d'eau, puis séché à l'air.

Analyses. — Subst. 0,5150; Rh : 0,0806; BrCs : 0,2493; BrAg : 0,4195. — II. Subst. 0,5442; Rh : 0,0852; BrCs : 0,2647; BrAg : 0,4419. Trouvé o/o. — I. Rh : 15,65; BrCs : 48,64; Br : 34,55. — II. Rh : 15,65; BrCs : 48,40; Br : 34,66. Calculé pour $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Cs}^3$: Rh : 15,55; BrCs : 48,23; Br : 36,22.

Propriétés. — Ce composé est formé de cristaux microscopiques vert foncé, à contour hexagonal ; il est isomorphe avec le composé de potassium correspondant, est insoluble dans l'eau froide et légèrement soluble dans l'eau bouillante.

Chloro-bromosels de potassium.

L'étude que nous avons faite des bromosels alcalins a mis en évidence l'influence considérable de l'halogène dans la formation des types des halogénosels complexes.

Les sels de potassium sont à ce point de vue, tout à fait caractéristiques :

La série chlorée était représentée par :

L'aquopentachlorure : $[\text{Rh}(\text{H}^2\text{O})\text{Cl}^5]\text{K}^2$.

L'hexachlorure : $[\text{RhCl}^6]\text{K}^3\text{H}^2\text{O}$.

Pour la série bromée nous avons établi l'existence de 3 sels différents :

Le nonabromure : $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{K}^3$.

Le décabromure : $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{K}^4.6\text{H}^2\text{O}$.

L'undécabromure : $[\text{Rh}^2\text{Br}^{11}]\text{K}^5.6\text{H}^2\text{O}$.

Nous avons déterminé, dans les expériences qui suivent, dans quelles limites on pouvait, dans ces formules, remplacer le chlore par le brome ou réciproquement, sans changer le type du complexe.

Nous avons ainsi préparé :

a) à partir de $[\text{RhCl}^6]\text{K}^3.\text{H}^2\text{O}$, le composé qui a pour formule : $[\text{RhCl}^{4,5}\text{Br}^{1,5}]\text{K}^3.\text{H}^2\text{O}$.

b) A partir de $[\text{Rh}^2\text{Br}^{11}]\text{K}^5$, le composé ayant pour formule : $[\text{Rh}^2\text{Cl}^{1,5}\text{Br}^{9,5}]\text{K}^5.6\text{H}^2\text{O}$.

Dans chaque cas, il y a eu substitution d'une molécule et demie d'un halogène à une molécule et demie de l'autre halogène.

Analyse :

1° Séparation du chlorure et du bromure de potassium :
Soit x le poids de bromure de potassium, soit y le poids de chlorure de potassium.

Une première équation nous est fournie par la pesée du creuset renfermant le mélange de deux sels de potassium :

$$x + y = A.$$

Après dissolution des deux sels dans l'eau, on dose les halogènes par une solution N/10 de nitrate d'argent, ce qui donne une deuxième équation :

$$x \cdot 10.000/119 + y \cdot 10.000/74,6 = B.$$

2° Séparation du brome et du chlore retenus par le carbonate de sodium :

Soit x' le poids de BrAg , y' le poids de ClAg .

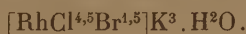
La précipitation par le nitrate d'argent fournit une première équation :

$$x' + y' = A'.$$

Une partie de ce précipité est ensuite pulvérisée, mise dans une nacelle tarée et réduite au rouge sombre par l'hydrogène ; le poids d'argent réduit, correspondant au poids total A' du précipité fournit la deuxième équation :

$$x' \cdot 108/188 + y' \cdot 108/143,5 = B'.$$

Rhodium-hexa-chloro-bromure de potassium



Préparation. — Lorsqu'on mélange du bromure de rhodium, du chlorure de potassium et un excès d'acide chlorhydrique dans certaines proportions, il se dépose en premier lieu le rhodium-hexa-chloro-bromure suivant la réaction :



Les cristaux que l'on sépare ensuite sont constitués par des mélanges complexes, difficiles à purifier, où nous avons pu reconnaître au microscope la présence de $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{K}^4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

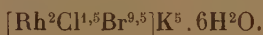
Mode opératoire. — Une solution renfermant 5 g. 67 de

bromure de rhodium est additionnée de 3 g. 6g de chlorure de potassium et de 10 cm³ d'acide chlorhydrique pur; la liqueur chauffée au bain-marie est concentrée convenablement; par refroidissement il se dépose une masse cristalline qui est essorée, lavée avec une petite quantité d'alcool à 60° et séchée à l'air. Le rendement est de 32 o/o.

Analyse. — Subst. 0,3180; Rh : 0,0617; $x + y$: 0,1741; NO³Ag(N/10) : 13 cm³ 5; $x' + y'$: 0,2633; Ag : 0,1964. Trouvé o/o : H₂O : 3,46; Rh : 19,41; Cl : 30,86; Br : 22,46; K : 22,55. Calculé pour [RhCl^{4,5}Br^{1,5}]K³ : H₂O : 3,47; Rh : 19,86; Cl : 30,84; Br : 23,16; K : 22,64.

Propriétés. — Ce sel se présente sous forme de beaux cristaux, violet foncé, isomorphes avec le rhodium-hexachlorure de potassium. Il est soluble dans l'eau et dans l'alcool à 60°.

Di-rhodium-undéca-chloro-bromure de potassium :



Préparation. — En faisant agir sur le rhodium-aquopentachlorure de potassium de l'acide bromhydrique en excès, il se forme et se dépose, en premier lieu, de beaux cristaux répondant à la formule ci-dessus.

La solution-mère, concentrée, donne alors des cristaux correspondant à l'undécabromure : [Rh²Br¹¹]K⁵ · 6H₂O.

Mode opératoire. — Une solution aqueuse renfermant 8 g. de rhodium-aquopentachlorure est additionnée de 30 g. 7 d'acide bromhydrique à 40° Bé. La liqueur est chauffée au bain-marie et concentrée jusqu'à poids total de 100 g. Par refroidissement se déposent de beaux cristaux, qu'il suffit de bien essuyer avant de les analyser. Le rendement est de 19 o/o.

Analyse. — Subst. 0,6969; Rh : 0,1071; $x + y$: 0,3080; NO³Ag(N/10) : 26 cm³ 5; $x' + y'$: 0,5547; Ag : 0,3342. Trouvé o/o : Rh : 17,37; Cl : 3,96; Br : 57,01; K : 14,86; H₂O (par diff.) : 8,60.

Calculé pour $[\text{Rh}^2\text{Cl}^{14,5}\text{Br}^{9,5}]\text{K}^5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$; Rh : 17,57 ; Cl : 4,02 ; Br : 57,44 ; K : 14,78 ; H_2O : 8,19.

Propriétés. — Ce sel est isomorphe avec le di-rhodium-undéca-bromure $[\text{Rh}^2\text{Br}^{11}]\text{K}^5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Sa solution aqueuse est très nettement acide au tournesol, ce qui indique une hydrolyse assez forte.

CONCLUSIONS DU PREMIER CHAPITRE

L'étude que nous avons faite des bromosels alcalins du rhodium ne nous a pas permis de confirmer les résultats donnés par Gutbier et Huttlinger, d'une part, Goloubkine, d'autre part. Nous n'avons pu en effet préparer aucun des composés bromés dont ces auteurs avaient donné la formule, mais nous avons montré que certaines de leurs analyses cadraient mieux avec nos formules qu'avec les leurs.

Nous avons mis en évidence les types complexes suivants :

1° *Type hexacoordiné normal* (octaèdre de Werner) : $[\text{RhBr}^6]\text{M}^3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ représenté par le sel de sodium comparable au dérivé chloré correspondant $[\text{RhCl}^6]\text{Na}^3 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

2° *Types à octaèdres accolés :*

a) $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{M}^3$ (accolement de deux octaèdres par une face), représenté par les sels d'ammonium, potassium, rubidium et césium, isomorphes. C'est le type le plus stable pour ces métaux.

b) $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{M}^4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (accolement de deux octaèdres par une arête), représenté par les sels de potassium et rubidium. Type moins stable que le précédent.

c) $[\text{Rh}^2\text{Br}^{11}]\text{M}^5 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (accolement de deux octaèdres par un sommet), représenté par les sels de potassium, rubidium et césium. Type peu stable. Corps très hydrolysables.

Les résultats auxquels nous sommes arrivé en étudiant l'action des bromures alcalins sur le bromure de rhodium montrent combien la formation du type du complexe

dépend à la fois de l'ion halogène et de l'ion métallique alcalin.

I. *Influence de l'ion halogène.* — Dans la série chlorée le type hexacoordiné normal existe seul. Il est représenté par les complexes de formule $[\text{RhCl}^6]\text{M}^3$ et $[\text{RhCl}^5(\text{H}_2\text{O})]\text{M}^2$; les aquo-pentachlorures (dans lesquels le rapport Cl/Rh est plus faible), sont plus stables que les hexachlorures.

Dans la série bromée le type hexacoordiné normal est exceptionnel; les types à octaèdres accolés — disposition qui respecte aussi l'hexacoordination — sont les plus fréquents; ils ont pour formules: $[\text{RhBr}^{11}]\text{M}^5$, $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{M}^4$, $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{M}^3$; ils sont d'autant plus stables que le rapport Br/Rh est moins élevé.

II. *Influence de l'ion métallique alcalin.* — Cette influence, déjà notable dans la série chlorée, s'accroît beaucoup avec la série bromée, les formules des bromosels variant grandement lorsqu'on passe d'un métal à l'autre: $[\text{RhBr}^6]\text{M}^3$ avec le sodium, $[\text{RhBr}^5]\text{M}^2$ avec le lithium, $[\text{RhBr}^9]\text{M}^3$ avec l'ammonium, $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{M}^3$, $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{M}^4$, $[\text{Rh}^2\text{Br}^{11}]\text{M}^5$ avec le potassium, le rubidium et le césium.

CHAPITRE II

PREMIÈRE PARTIE

L'action du bromhydrate de pyridine sur le bromure de rhodium en solution aqueuse donne naissance à diverses combinaisons complexes que nous avons étudiées en détail :

$[\text{RhBr}^9]\text{Py}^3\text{H}^3$ anhydre et hydraté; $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{Py}^4\text{H}^4 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$; $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ et ses produits de décomposition. Nous n'avons pu isoler le composé $[\text{Rh}^2\text{Br}^{11}]\text{Py}^5\text{H}^5$ qui aurait sa place entre $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{Py}^4\text{H}^4$ et $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$; par contre nous avons obtenu un dérivé de substitution $[\text{RhBr}^5\text{Py}]\text{Py}^2\text{H}^2$, dont nous avons également fait l'étude.

Nous avons pensé pouvoir reproduire, en faisant agir le bromhydrate de pyridine sur le bromure de rhodium, la série des complexes : $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{M}^3$, $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{M}^4$ et $[\text{Rh}^2\text{Br}^{11}]\text{M}^5$, que nous avons obtenue en partant des bromures de potassium, rubidium et césium. Nous avons réussi à préparer les deux premiers de ces sels, mais n'avons pu isoler le troisième.

Dirhodium nonabromure de pyridinium



Préparation. — Il s'obtient comme les bromosels alcalins du même type, en faisant réagir dans les proportions théoriques le bromhydrate de pyridine sur le bromure de rhodium, suivant la réaction :



En réalité, nous avons opéré en présence d'acide bromhydrique en petite quantité, car des expériences décrites

plus loin nous ont montré qu'en milieu non acidifié on pouvait toujours craindre qu'une partie de la pyridine provenant du bromhydrate de pyridine ne rentrât à l'intérieur du complexe.

Mode opératoire. — 20 cm³ d'une solution aqueuse de bromure de rhodium renfermant 0 g. 96 de rhodium métal, sont additionnés de 6 cm³ 6 d'acide bromhydrique à 40° Bé (soit 5BrH pour 1Rh), et de 1 cm³ 2 de pyridine pure. Un quart d'heure environ après que le mélange a été fait, commencent à se déposer de nombreux cristaux ; 2 heures après, ceux-ci sont séparés de leur eau-mère, essorés, lavés avec de l'alcool à 80°, puis à 90°, enfin avec un peu d'éther. Le rendement est de 35 o/o ; il est maximum, car l'eau-mère concentrée sous vide sulfurique donne des cristaux différents des premiers.

Analyses. — I. Subst. 0,5238 ; Rh : 0,0895 ; BrAg : 0,7196 ; H₂O : 0,0230. — II. Subst. 0,2456 ; Rh : 0,0425 ; BrAg : 0,3373 ; H₂O : 0,0107. Trouvé o/o : I Rh : 17,08 ; Br : 58,46 ; H₂O : 4,39. — II. Rh : 17,30 ; Br : 58,45 ; H₂O : 4,36. Calculé pour [Rh²Br⁹]Py³H³. 3H₂O : Rh : 16,88 ; Br : 59,02 ; H₂O : 4,42.

Propriétés. — Cristaux foncés, prismes biseautés souvent associés en feuilles de fougère, qui se dissolvent assez faiblement dans l'eau en lui communiquant une couleur brun-rouge à reflets verdâtres.

Nous avons caractérisé la pyridine de ce complexe en préparant le sel de césium correspondant dont l'obtention est aisée par suite de son insolubilité dans l'eau.

Dirhodium nonabromure de césium



Une solution aqueuse de [Rh²Br⁹]Py³H³ est additionnée suivant les proportions théoriques de bromure de césium dissous dans une petite quantité d'eau. Le complexe césique précipite immédiatement :



L'eau-mère est pratiquement incolore, ce qui indique une réaction totale. Le précipité est essoré ; à cause de sa finesse extrême il en passe une partie à travers le filtre ; aussi vaut-il mieux le laisser en contact un certain temps avec son eau-mère avant de le séparer ; la filtration se fait alors mieux.

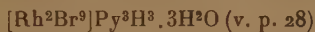
Analyse. — Subst. 0,3585 ; Rh + BrCs : 0,2214 ; Rh : 0,0562 ; BrAg : 0,3021. Trouvé o/o : Rh + BrCs : 61,75 ; Rh : 15,67 ; Br : 36,00. Calculé pour $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Cs}^3$: Rh + BrCs : 63,69 ; Rh : 15,58 ; Br : 36,31.

Dirhodium nonabromure de pyridinium anhydre



Préparation :

a) En concentrant l'eau-mère d'où a été isolé



de nouveaux cristaux, différents des précédents, se déposent ; ceux-ci sont essorés, lavés à l'alcool à 80°, puis 95°, et séchés à l'éther. Le poids de sel obtenu représente un rendement de 12 o/o et l'analyse correspond à la formule $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Py}^3\text{H}^3$ (voir analyse I).

b) On dissout à chaud 1 g. de $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Py}^3\text{H}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ dans 10 cm³ d'acide bromhydrique à 40° Bé ; la solution est concentrée au bain-marie jusqu'à un volume de 5 cm³ ; le dépôt cristallin très brillant formé après refroidissement est essoré, lavé à l'alcool à 80° et à l'éther ; sa formule correspond au sel anhydre (voir analyse II).

c) En faisant bouillir dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux le sel $[\text{RhBr}^3]\text{Py}^3$ avec un gros excès d'acide bromhydrique, on voit le corps se solubiliser lentement en communiquant à l'acide une coloration rouge ; cette réaction est étudiée au chapitre des composés tripyridinés. Lorsque la dissolution est achevée, on concentre au bain-marie jusqu'à

un très faible volume ; par refroidissement il se dépose des cristaux dont la formule correspond au complexe : $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Py}^3\text{H}^3$ (voir analyse III).

Analyses. — I. Subst. 0,6200 ; Rh : 0,1112 ; BrAg : 0,8975. — II. Subst. 0,3349 ; Rh : 0,0590 ; BrAg : 0,4929. — III. Subst. 0,3350 ; Rh : 0,0595 ; BrAg : 0,4838. Trouvé o/o : I. Rh : 17,94 ; Br : 61,60. — II. Rh : 17,62 ; Br : 62,33. — III. Rh : 17,76 ; Br : 61,45. Calculé pour $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Py}^3\text{H}^3$: Rh : 17,66 ; Br : 61,73.

Dirhodium décabromure de pyridinium

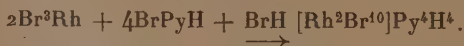


Dans les solutions aqueuses froides renfermant du bromure de rhodium, du bromhydrate de pyridine et de l'acide bromhydrique, il est fréquent de voir se déposer de beaux cristaux de forme octaédrique et qui répondent à la formule $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{Py}^4\text{H}^4 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$. Malgré cette facilité de formation la préparation de ce complexe est délicate et les rendements sont toujours mauvais. En effet, de multiples essais nous ont prouvé que ce composé ne prenait naissance qu'en présence d'un assez fort excès d'ions Br, apportés soit sous forme d'acide bromhydrique, soit sous forme de bromhydrate de pyridine.

Examinons successivement les deux cas :

a) En milieu fortement concentré en acide bromhydrique (15 BrH pour 1 Rh), nous avons pu obtenir les cristaux octaédriques caractéristiques avec un rapport moléculaire $\text{BrPyH/Rh} = 2$, rapport dont la diminution amène la formation de $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Py}^3\text{H}^3$.

La réaction peut donc s'écrire :

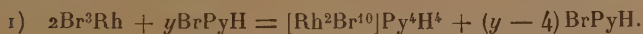


Au fur et à mesure que se déposent les cristaux, la proportion d'acide bromhydrique augmente relativement au bromure de rhodium restant en solution, ce qui limite la

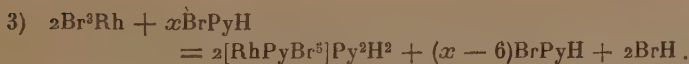
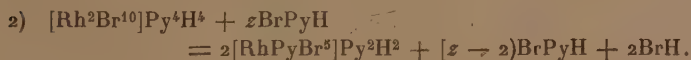
formation de $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{Py}^4\text{H}^4$; il apparaît en effet à ce moment de nouveaux cristaux qu'il ne nous a jamais été possible d'isoler, tant leur instabilité était grande, la seule séparation d'avec leur eau-mère les altérant; nous supposons qu'il s'agissait du sel $[\text{Rh}^2\text{Br}^{14}]\text{Py}^5\text{H}^5$.

b) En remplaçant l'excès d'acide bromhydrique par du bromhydrate de pyridine, il nous est apparu qu'il était encore plus difficile d'obtenir $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{Py}^4\text{H}^4$ avec un rendement qui ne fût pas dérisoire.

Lorsque nous avons fait agir en solution aqueuse froide du bromhydrate de pyridine sur du bromure de rhodium, en faisant varier le rapport moléculaire BrPyH/Rh de 15 à 25, nous avons toujours obtenu en concentrant la solution à froid, deux espèces de cristaux, les uns octaédriques qui répondaient au corps cherché, les autres prismatiques, allongés, auxquels les résultats d'analyse nous ont fait attribuer la formule $[\text{RhPyBr}^5]\text{Py}^2\text{H}^2$ (l'étude de ce dernier complexe est faite page 24). Les cristaux octaédriques se formaient les premiers, puis apparaissaient les cristaux prismatiques, et à nouveau se déposaient les formes octaédriques. Nous pouvons expliquer ces phénomènes par les réactions suivantes :



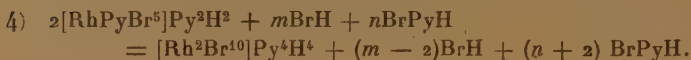
Les cristaux octaédriques se déposent, le rapport $\frac{\text{BrPyH}}{\text{Rh}}$ augmente de ce fait; quand il atteint une certaine valeur, c'est $[\text{RhPyBr}^5]\text{Py}^2\text{H}^2$ qui se forme :



$$z > y, \quad x > y.$$

Les cristaux prismatiques se déposent, la solution mère s'enrichit en acide bromhydrique; quand le milieu a atteint un certain degré d'acidité la formation de $[\text{RhPy}^5]\text{Py}^2\text{H}^2$ devient impossible; nous avons vérifié ce fait plus loin à propos de la préparation de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$.

C'est à nouveau $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{Py}^4\text{H}^4$ qui se dépose :



Préparation. — Nous avons finalement préparé $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{Py}^4\text{H}^4$ en milieu acide, c'est-à-dire en employant les proportions moléculaires, suivantes : $1\text{Br}^3\text{Rh}$, 2Py , 15BrH .

Dans 10 cm^3 d'une solution de bromure de rhodium (renfermant $0,45\text{ g.}$ de rhodium), nous avons versé successivement 10 cm^3 d'acide bromhydrique à 40° Bé et $0,7\text{ cm}^3$ de pyridine. Nous avons concentré sous vide sulfurique jusqu'à poids total de 10 g.

Les cristaux formés ont été séparés, lavés avec la plus petite quantité possible d'alcool à 80° , puis à 95° , séchés à l'air.

Analyse. — L'eau est dosée à l'étuve jusqu'à poids constant du résidu.

I. Subst. $0,4210$; Rh : $0,0580$; BrAg : $0,5255$; H^2O : $0,0497$. —
II. Subst. $0,1921$; Rh : $0,0268$; BrAg : $0,2439$; H^2O : $0,0231$. Trouvé
o/o : I. Rh : $13,80$; Br : $53,12$; H^2O : $11,80$; Py (par diff.) : $21,28$.
— II. Rh : $13,95$; Br : $54,03$; H^2O : $12,01$; Py (par diff.) : $20,01$.
Calculé pour $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{Py}^4\text{H}^4 \cdot 9\text{H}^2\text{O}$: Rh : $13,84$; Br : $53,76$; H^2O :
 $10,88$; Py : $21,52$.

Les cristaux ne sont pas facilement purifiables, car ils s'abîment dans les produits de lavage. Cela explique les pourcentages peu précis trouvés pour l'eau et par contre-coup pour la pyridine.

Propriétés. — Cristaux octaédriques, assez peu solubles

dans l'eau ; la solution rouge obtenue n'est pas stable et se décompose en donnant $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Py}^3\text{H}^3$.

Nous avons essayé de caractériser la pyridine extérieure de ce complexe, mais nous n'avons pas réussi malgré les très nombreuses recherches effectuées ; nous n'avons pu obtenir aucun composé où la pyridine extérieure fût remplacée par un métal ou un radical en tenant lieu. Les analyses précédentes nous semblent cependant suffisantes pour que nous soyons assurés de la formule du composé isolé. En effet, le produit dosé par différence ne peut être que de la pyridine, puisqu'il n'est ni du rhodium, ni du brome, ni de l'eau. D'autre part, la saturation des 4 ions bromés de la molécule ne peut être faite que par 4 molécules de pyridine.

Conclusion. — L'existence de $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{Py}^4\text{H}^4$ nous permet de rapprocher les sels de pyridinium des complexes alcalins déjà étudiés. Ce composé est moins stable que les sels alcalins du même type. Quant à $[\text{Rh}^2\text{Br}^{11}]\text{Py}^5\text{H}^5$, s'il existe vraiment, son instabilité est telle qu'il nous a été impossible de l'isoler.

Par analogie avec les bromosels alcalins que nous avons préparés, nous pensions pouvoir obtenir le complexe $[\text{Rh}^2\text{Br}^{11}]\text{Py}^5\text{H}^5$ en faisant agir sur une solution de bromure de rhodium du bromhydrate de pyridine et de l'acide bromhydrique en excès.

L'expérience suivante, faite dans cette intention, ne nous a pas donné les résultats attendus, mais nous a permis de préparer deux nouveaux sels de pyridine :

Dans 20 cm³ d'une solution de bromure de rhodium (renfermant 0,90 de Br^3Rh) nous avons versé 40 cm³ d'acide bromhydrique à 40° Bé et 14 cm³ de pyridine pure, ce qui représente les proportions moléculaires suivantes 30BrH, 20Py, 1Br³Rh. Nous avons chauffé la solution au bain-marie bouillant pendant une demi-heure ; par refroidissement se sont déposés de beaux cristaux rouge foncé, fusiformes, que nous avons séparés de leur eau-mère, lavés à l'alcool à 95°

et à l'éther. Les résultats de l'analyse nous ont donné pour ce corps le rapport $\text{Br/Rh} = 5$ et la formule $[\text{RhPyBr}^5]\text{Py}^2\text{H}^2$. L'eau-mère concentrée a fourni encore quelques petits cristaux semblables aux premiers, que nous avons rassemblés comme précédemment. En poussant davantage l'évaporation au bain-marie, nous avons vu se former à la surface du liquide une pellicule, tandis que la solution changeait de couleur, virant du rouge franc au rouge verdâtre, et que des fumées d'acide bromhydrique commençaient à se dégager ; nous avons retiré la solution du bain-marie ; celle-ci, par refroidissement, s'est prise en une masse compacte cristalline, non homogène ; nous avons repris le tout par l'alcool à 95° qui a dissous les cristaux blancs qui constituaient la plus grande partie du mélange et ne pouvaient être que du bromhydrate de pyridine ; il est resté une poudre vert foncé. L'analyse de ce corps a fourni le rapport $\text{Br/Rh} = 6$ et pour le composé la formule $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$.

Nous avons repris en détail l'étude de ces deux nouveaux composés en essayant de préciser leurs conditions de formation, de les bien caractériser, de rechercher leur stabilité et leurs produits de décomposition, quand cela a été possible.

Rhodium hexabromure de pyridinium

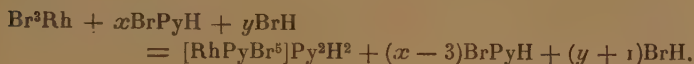


Il ressort des expériences précédentes que, même en milieu franchement acide ($1\text{Br}^3\text{Rh} + 20\text{Py} + 30\text{BrH}$), la pyridine, se comportant comme une base libre, peut rentrer à l'intérieur des complexes ; mais que pour une concentration suffisante du milieu en acide bromhydrique cette réaction n'est plus possible.

Nous avons donc pensé faciliter la formation de $[\text{RhPyBr}^5]\text{Py}^2\text{H}^2$ en diminuant et même supprimant l'excès d'acide bromhydrique.

On ne peut évidemment éviter que la formation de

$[\text{RhPyBr}^5]\text{Py}^2\text{H}^2$ n'enrichisse le milieu en acide bromhydrique :



Nous avons fait un essai en employant les proportions moléculaires suivantes : $1\text{Br}^3\text{Rh} + 20\text{BrH} + 20\text{Py}$. En opérant ainsi nous avons réussi à augmenter le rendement en $[\text{RhPyBr}^5]\text{Py}^2\text{H}^2$.

En diminuant encore la proportion d'acide bromhydrique, nous n'avons pu obtenir que $[\text{RhPy}^2\text{Br}^4]\text{PyH}$ dont l'étude a été faite auparavant (Ce sel de pyridinium prend naissance dès que le rapport moléculaire Py/BrH est supérieur à 1).

A chaud la formation de $[\text{RhPyBr}^5]\text{Py}^2\text{H}^2$ est donc limitée d'une part par $[\text{RhPy}^2\text{Br}^4]\text{PyH}$ et d'autre part par $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$.

Les expériences faites pour les essais de préparation de $[\text{RhBr}^{10}]\text{Py}^4\text{H}^4$ ont montré (p. 31) que l'on pouvait obtenir $[\text{RhPyBr}^5]\text{Py}^2\text{H}^2$ également à froid, mais qu'il était difficile de le séparer du composé précédent, les conditions de formation de ces deux complexes étant très voisines. Nous avons donc fait la préparation à chaud, par la première méthode.

Mode opératoire. — Dans 10 cm^3 d'une solution de bromure de rhodium (renfermant 0 g. 45 de rhodium), nous avons versé 12 cm^3 5 d'acide bromhydrique à 40° Bé et 7 cm^3 de pyridine pure. La solution a été portée sur le bain-marie bouillant et concentrée à chaud jusqu'à poids total de 17 g. Par refroidissement se sont déposés de beaux cristaux qui ont été essorés, lavés à l'alcool à 90° , puis à l'éther ; le rendement a été de 52 o/o. Nous avons pu l'augmenter en ajoutant à l'eau-mère 0 cm^3 5 de pyridine pour neutraliser une partie de l'acide bromhydrique qui avait pris naissance ; par concentration au bain-marie, nous avons isolé une nouvelle quantité de cristaux. Le rendement ainsi atteint a été de 66 o/o.

Analyse. — A l'étuve à 110° le composé ne perd pas de poids. — I. Subst. 0,3173 ; Rh : 0,0441 ; BrAg : 0,4024. — II. Subst. 0,5785 ; Rh : 0,0809 ; BrAg : 0,7333. Trouvé o/o : I. Rh : 13,89 ; Br : 53,97. — II. Rh : 13,98 ; Br : 54,94. Calculé pour $[\text{RhPyBr}^5]\text{Py}^2\text{H}^2$: Rh : 13,94 ; Br : 54,04.

Propriétés. — Cristaux rouge foncé assez solubles dans l'eau ; ce sont des prismes rectangulaires à bases pyramidales. La solution aqueuse rouge n'est pas stable ; elle vire, avec le temps à l'orangé, et par évaporation on obtient alors un mélange de corps peu définis.

Constitution. — Il était tout à fait nécessaire de différencier dans la formule de ce complexe la pyridine qui joue le rôle de cation de celle qui est incluse à l'intérieur du complexe et qui est une molécule *neutre*. Aussi avons-nous cherché quels étaient les corps précipitant immédiatement la solution de $[\text{RhPyBr}^5]\text{Py}^2\text{H}^2$. Deux sels, le bromure de césium et $\text{Cl}^2[\text{RhCl}(\text{NH}_3)^5]$ ont donné naissance à des composés définis qui sont $[\text{RhPyBr}^5]\text{CsPyH}$ et $[\text{RhPyBr}^5][\text{RhCl}(\text{NH}_3)^5]$ que nous étudions ci-dessous.

Rhodium pyridino-pentabromure de césium et pyridinium $[\text{RhPyBr}^5]\text{CsPyH}$.

La solution aqueuse de $[\text{RhPyBr}^5]\text{Py}^2\text{H}^2$ n'étant pas stable, nous avons dissous ce sel dans l'eau en présence d'acide bromhydrique et de pyridine, de façon à créer un milieu semblable à celui où le complexe avait pris naissance.

1 g. 2 de $[\text{RhPyBr}^5]\text{Py}^2\text{H}^2$ est dissous dans 250 cm³ d'eau additionnée de 14 cm³ d'acide bromhydrique et 6 cm³ de pyridine. On ajoute 1 g. de bromure de césium dissous préalablement dans 10 cm³ d'eau. Il se forme presque instantanément de belles aiguilles rouges. Lorsque la réaction est terminée, on les sépare de la solution-mère, on les lave à l'alcool à 60°, puis à 95°, et à l'éther. L'eau-mère évaporée

à 30° donne une nouvelle quantité de cristaux identiques aux précédents.

Analyse. — Le sel ne perd rien à l'étuve. — I. Subst. 0,1667; Rh + BrCs : 0,0663; Rh : 0,0223; BrAg (de BrCs) : 0,0389; BrAg (de Br³Rh) : 0,1540. — II. Subst. 0,5757; Rh + BrCs : 0,2275; Rh : 0,0759; BrAg (de BrCs) : 0,1343; BrAg (de Br³Rh) : 0,5415. Trouvé o/o : I. Rh + BrCs : 39,77; Rh : 13,37; Br (de BrCs) : 9,93; Br (de Br³Rh) : 39,31. — II. Rh + BrCs : 39,53; Rh : 13,18; Br (de BrCs) : 9,93; Br (de Br³Rh) : 39,99. Calculé pour [RhPyBr⁵]CsPyH : Rh + BrCs : 39,75; Rh : 12,96; Br (de BrCs) : 10,05; Br (de Br³Rh) : 40,26.

Malgré l'excès de bromure de césium employé, nous n'avons pu obtenir le composé [RhPyBr⁵]Cs²; ce dernier ne doit pas exister, et la proportion moléculaire de césium compatible avec la formule [RhPyBr⁵]M² ne pouvoir dépasser l'unité. Un fait analogue sera signalé dans l'étude de [RhBr⁶]Py³H³.

*Rhodium pyridino-pentabromure de rhodium
chloropentammine*



Nous ne pouvions pour la préparation de ce complexe opérer comme précédemment, c'est-à-dire partir d'une solution de [RhPyBr⁵]Py²H² renfermant de l'acide bromhydrique et du bromhydrate de pyridine, car l'addition d'ions Br en excès à la solution aqueuse saturée de Cl²[RhCl(NH³)⁵] provoque l'insolubilisation de ce dernier, qui ne peut plus alors réagir sur le complexe de pyridine pour donner le sel double. Nous avons donc utilisé une solution aqueuse simple de [RhPyBr⁵]Py²H², et pour éviter que la décomposition de ce corps ne soit sensible, nous avons opéré le plus rapidement possible.

Dans 20 cm³ d'une solution à 1 o/o de Cl²[RhCl(NH³)⁵] on verse 0 g. 30 de [RhPyBr⁵]Py²H² dissous rapidement dans

20 cm³ d'eau ; il se forme un précipité rose immédiat que l'on essore, qu'on lave avec une petite quantité d'eau froide et que l'on sèche à l'air ; l'eau-mère est colorée en rose.

Analyse. — I. Subst. 0,1253 ; Rh : 0,0320 ; (Br + Cl)Ag : 0,1600. — II. 0,1628 ; Rh : 0,0414 ; (Br + Cl)Ag : 0,2120. Trouvé o/o : I. Rh : 25,54 ; (Br + Cl)Ag : 128,5. — II. Rh : 25,43 ; (Br + Cl)Ag : 130,2. Calculé pour $[\text{RhPyBr}^5][\text{RhCl}(\text{NH}_3^5)]$: Rh : 25,59 ; (Br + Cl)Ag : 134,6.

Les nombres trouvés pour l'halogénure d'argent sont peu exacts et cela est dû vraisemblablement à une légère décomposition de $[\text{RhPyBr}^5]\text{Py}^2\text{H}^2$.

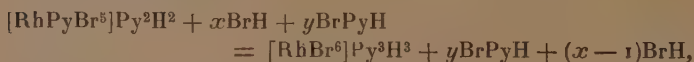
Conclusion. — Les expériences précédentes mettent bien en évidence la différence existant entre la pyridine intérieure de $[\text{RhPyBr}^5]\text{Py}^2\text{H}^2$ et la pyridine extérieure, seule remplaçable par un cation métallique ou un radical en jouant le rôle.

Rhodium hexabromure de pyridinium.

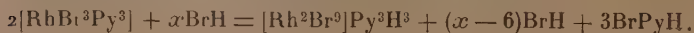


1° Les essais que nous avons faits, relatifs à la préparation de $[\text{RhPyBr}^5]\text{Py}^2\text{H}^2$, nous ont montré que la pyridine, même en présence d'un certain excès d'acide bromhydrique, avait tendance à rentrer à l'intérieur des complexes. Nous ne pouvions donc songer à obtenir un sel non pyridiné intérieurement tel que $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ sans opérer en présence d'un très fort excès d'acide bromhydrique arrachant, en quelque sorte, la pyridine de l'intérieur du complexe.

On peut représenter l'expérience décrite à la page 34 par la réaction suivante :



que l'on peut rapprocher de celle qui résulte de l'action de l'acide bromhydrique concentré sur $[\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$:



2° L'étude que nous avons déjà faite des sels non pyridinés intérieurement $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Py}^3\text{H}^3$ et $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{Py}^4\text{H}^4$ a mis en évidence la stabilité beaucoup plus grande du nonabromure, fait identique à celui que nous avons signalé pour les bromosels alcalins. Pour ces derniers, la préparation de $[\text{Rh}^2\text{Br}^{11}]\text{K}^5$, avait nécessité un grand excès de bromure alcalin ; ceci nous laissait supposer que pour obtenir un sel tel que $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ où le rapport $\text{BrM}/\text{Br}^3\text{Rh}$ est encore plus élevé, il fallait opérer avec une très forte proportion de bromhydrate de pyridine.

En tenant compte des 2 conditions énoncées ci-dessus nous avons réussi à préparer $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$. Les proportions moléculaires des différents composants employés ont été : 1 Br^3Rh , 60 BrH , 40 Py .

Préparation. — Une solution de bromure de rhodium (10 cm^3 renfermant 0. g. 45 de rhodium), est chauffée au bain-marie bouillant, puis additionnée successivement de 37 cm^3 5 d'acide bromhydrique à 40° Bé et de 13 cm^3 8 de pyridine pure. La liqueur, chauffée pendant une heure, vire progressivement du rouge franc au brun verdâtre, tandis que commencent à se dégager des vapeurs acides. Lorsque le poids total du liquide est réduit à 32 g., on retire du bain-marie ; par refroidissement se dépose une masse compacte formée de cristaux enchevêtrés de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ et de bromhydrate de pyridine. Après essorage, le second de ces sels est éliminé par des lavages répétés à l'alcool à 95°. On termine la purification en employant une petite quantité d'éther. Le rendement est de 77 o/o.

Analyse. — I. Subst. 0,2748 ; Rh : 0,0345 ; BrAg : 0,3765. Trouvé o/o : Rh : 12,55 ; Br : 58,31 ; calculé pour $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$: Rh : 12,51 ; Br : 58,31.

Propriétés. — Poudre vert franc, composée de cristaux si fins qu'il n'est pas possible d'en distinguer la forme au

microscope. Ce composé se dissout très facilement dans l'eau ; la solution, rouge, n'est pas stable.

Les expériences suivantes ont pour but :

1° De caractériser plus complètement $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ en montrant que la pyridine extérieure, étant remplaçable par un cation métallique, en joue bien le rôle.

2° D'étudier la décomposition aqueuse de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$.

1° *Constitution.* — Nous ne pouvions opérer sur une simple solution de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ dans l'eau pure, ce corps étant, dans ces conditions, décomposé comme nous le montrerons plus loin. Nous avons, pour éviter cette décomposition, reproduit le milieu dans lequel le complexe avait pris naissance, en solubilisant $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ en présence d'acide bromhydrique et de pyridine dans les proportions moléculaires 1,60 et 40. La solution ainsi obtenue n'est pas rouge franc, mais rouge verdâtre comme celle d'où avait été isolé $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$.

Nous avons trouvé plusieurs corps déplaçant la pyridine extérieure de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$, mais le produit de la réaction n'était en général pas pur ; c'est ainsi qu'avec le nitrate d'argent le précipité argentique obtenu ne semblait pas être un composé défini. Seuls les sels de césium nous ont fourni des résultats intéressants et précis. Le bromure de césium réagit sur $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ comme le montre l'expérience suivante : 1 g. de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ est dissous dans le mélange constitué par 10 cm³ d'acide bromhydrique à 40° Bé et 4 cm³ de pyridine ; on ajoute 0 g 80 de bromure de césium, ce qui correspond à 3 molécules de bromure alcalin pour une molécule de complexe. Il se forme un précipité cristallin immédiat vert pâle, homogène sous le microscope, qui est lavé à l'alcool à 60°, 95°, puis séché à l'éther. Le rendement est de 90 o/o.

Analyse. — Le corps ne perd rien à l'étuve. — I. Subst. 0,4947 ; Rh + BrCs : 0,2843 ; Rh : 0,0548. BrCs : 0,2268 ; BrAg : 0,3966. — II. Subst. 0,4708 ; Rh + BrCs : 0,2687 ; Rh : 0,0545 ; BrCs : 0,2153 ; BrAg : 0,3756. Trouvé o/o : I. Rh + BrCs : 57,12 ; Rh :

11,57; BrCs : 45,73; BrAg : 33,95. — II. Rh + BrCs : 57,47; Rh : 11,08; BrCs : 45,84; BrAg : 34,12. Calculé pour $[\text{RhBr}^6]\text{Cs}^2\text{PyH}$: Rh + BrCs : 56,93; Rh : 11,08; BrCs : 45,85; BrAg : 34,44.

Les nombres trouvés correspondent bien à la formule $[\text{RhBr}^6]\text{Cs}^2\text{PyH}$. La réaction peut donc s'écrire :



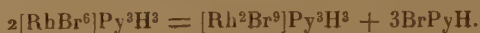
L'expérience précédente a été faite avec 3 molécules de bromure de césium; en présence d'un fort excès de ce sel, le résultat a été le même; nous n'avons jamais obtenu que le complexe dicésique. Ceci prouve que le type RhBr^6M^3 , où M^3 représente 3 atomes d'un métal alcalin, ne peut exister; nous étions déjà arrivé à cette conclusion après l'étude directe des bromosels alcalins (voir I^{er} chapitre). Nous pouvons maintenant ajouter que la proportion atomique de métal alcalin compatible avec le type $[\text{RhBr}^6]\text{M}^3$ peut être égale à 2 mais ne peut la dépasser.

Nous n'avons pas réussi à isoler un composé où les 3 atomes de pyridine extérieure de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ fussent remplacés par un métal ou un radical en jouant le rôle. Il nous semble malgré cela que l'existence de $[\text{RhBr}^6]\text{Cs}^2\text{PyH}$ est suffisante pour établir d'une façon certaine la formule de constitution de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$.

2^o Décomposition. — Lorsqu'on fait une solution aqueuse concentrée de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ on voit la teinte tourner assez rapidement du rouge franc au rouge-brun; 10 minutes environ après le début de l'expérience apparaît dans le fond du cristalliseur un dépôt cristallin dont le volume augmente assez rapidement. En partant de 1 g. de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ nous avons ainsi obtenu, après 12 heures, 0 g. 35 d'un corps que nous avons essoré, lavé à l'alcool à 90°, séché à l'éther et qui n'était autre que $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Py}^3.3\text{H}^2\text{O}$.

Analyse. — Subst. 0,2207; Rh : 0,0368; BrAg : 0,3072; H^2O : 0,0078. Trouvé : Rh : 16,67; Br : 59,23; H^2O : 3,50. Calculé pour $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Py}^3\text{H}^3. 3\text{H}^2\text{O}$; Rh : 16,88; Br : 59,02; H^2O : 4,47.

Le rhodium-hexabromure de pyridinium est donc décomposé en solution aqueuse suivant la réaction :



Il n'y a rien d'étonnant à ce que le produit final de décomposition soit $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Py}^3\text{H}^3$, qui est, comme nous l'avons déjà fait remarquer, le complexe à pyridine uniquement extérieure le plus stable.

Ayant constaté que la solution aqueuse de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ précipitait par le bromure et l'oxyde de césium, et par $\text{Cl}^2[\text{RhCl}(\text{NH}_3)^5]$ nous avons étudié l'action de ces corps plus en détail; en analysant les produits de réaction nous nous sommes aperçu que ceux qui provenaient d'une précipitation faite immédiatement n'étaient pas identiques à ceux que l'on isolait après une précipitation tardive. La décomposition aqueuse du sel de pyridinium ne devait donc pas être aussi simple que le laissait supposér la précédente expérience.

Précipitation immédiate. — 1° L'oxyde et le bromure de césium donnent naissance à un même composé : $[\text{Rh}(\text{H}^2\text{O})\text{Br}^5]\text{Cs}^2$, comme le montrent les essais suivants :

a) 1 g. de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ est dissous dans 10 cm³ d'eau et additionné immédiatement de 1 g. 3 de bromure de césium (soit 3 molécules pour 1 atome de rhodium). Il se forme instantanément un précipité cristallin, dont nous avons vérifié l'homogénéité au microscope; le précipité est lavé à l'alcool à 60°, 95°, séché à l'éther. Rendement : 90 o/o. L'eau-mère est teintée en rouge pâle et précipite avec le temps.

b) 1 g. de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ est dissous dans 20 cm³ d'eau et additionné immédiatement de 10 cm³ d'une solution de CsOH à 4,31 o/o (soit 3 molécules pour 1 rhodium). Le précipité vert cristallin qui se dépose, identique au précédent, paraît formé, sous le microscope, de prismes. Il est lavé à l'alcool à 60°, 95°, puis séché à l'éther. Rendement : 50 o/o. L'eau-mère est d'un rouge peu accentué.

Analyse des précipités a) et b). — Aucune perte de poids à l'étuve. — *a)* I. Subst. 0,4818; Rh : 0,0628; BrCs : 0,2620; BrAg : 0,3403. — II. Subst. 0,2457; Rh + BrCs : 0,1640; Rh : 0,0330; BrCs : 0,1338; BrAg : 0,1775. — *b)* Subst. 0,3905; Rh + BrCs : 0,2623; Rh : 0,0522; BrCs : 0,2076; BrAg : 0,2794. Trouvé o/o : *a)* I. Rh : 13,06; BrCs : 54,49; Br : 30,12; H²O (par différence) : 2,33. — II. Rh + BrCs : 66,73; Rh : 13,43; BrCs : 54,45; Br : 30,74; H²O : 2,53. — *b)* Rh + BrCs : 67,17; Rh : 13,36; BrCs : 53,23; Br : 30,45; H²O : 2,38. Calculé pour [Rh(H²O)Br⁵]Cs² : Rh + BrCs : 67,20; Rh : 13,08; BrCs : 54,12; Br : 30,49; H²O : 2,29.

L'eau de constitution du complexe ne partant pas à l'étuve ne peut donc être dosée que par différence.

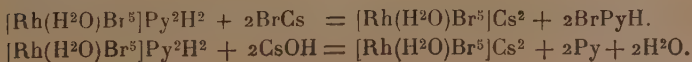
2° Cl²[RhCl(NH³)⁵] précipite la solution aqueuse de [RhBr⁶]Py³H³ en donnant naissance au sel double insoluble : [Rh(H²O)Br⁵] [RhCl(NH³)⁵] comme le montre l'expérience suivante :

1 g de [RhBr⁶]Py³H³ est dissous dans 10 cm³ d'eau et additionné de 60 cm³ d'une solution aqueuse à 1 o/o de Cl²[RhCl(NH³)⁵]. Il se forme immédiatement un précipité rouge vineux, homogène au microscope, qui est lavé avec une petite quantité d'eau, puis séché à l'air. Le rendement est de 90 o/o. L'eau-mère est à peine teintée de rose.

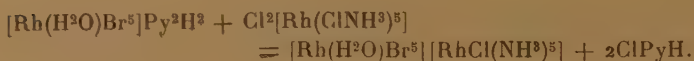
Analyse. — I. Subst. 0,3787; Rh : 0,1056 (Cl + Br)Ag : 0,5363. — II. Subst. 0,3937; Rh : 0,1105; (Cl + Br)Ag : 0,5586. Trouvé o/o : — I. Rh : 27,88 (Cl + Br)Ag : 142. — II. Rh : 28,06 (Cl + Br)Ag : 142. Calculé pour [Rh(H²O)Br⁵][RhCl(NH³)⁵] : Rh : 27,66 (Cl + Br)Ag : 144.

Conclusions.

a) Les expériences précédentes prouvent que le produit de décomposition immédiate de [RhBr⁶]Py³H³ est [Rh(H²O)Br⁵]Py²H². La formation de [Rh(H²O)Br⁵]Cs² ne peut en effet s'expliquer que par l'une des deux réactions suivantes :



La formation du sel double décrit à la page précédente ne peut davantage se comprendre si l'on ne fait intervenir la présence de $[\text{Rh}(\text{H}^2\text{O})\text{Br}^5]\text{Py}^2\text{H}^2$:



b) L'existence de $[\text{Rh}(\text{H}^2\text{O})\text{Br}^5]\text{Cs}^2$, que nous n'avions pu mettre en évidence dans notre étude consacrée à l'action des bromures alcalins sur le bromure de rhodium, rapproche ces bromosels des chlorosels correspondants, à la différence près que le type $[\text{Rh}(\text{H}^2\text{O})\text{Br}^5]\text{M}^2$, très stable dans la série chlorée, l'est très peu dans la série bromée.

Précipitation tardive. — a) Si l'on précipite par du bromure de césium une solution de rhodium hexabromure de pyridinium 24 heures après avoir fait la dissolution de ce dernier corps, le précipité obtenu est $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Cs}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$:

1 g. de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ est dissous dans 15 cm³ d'eau ; la solution, à cet état de dilution, ne précipite pas avec le temps ; laissée 24 heures dans un vase bouché, elle est ensuite additionnée de 1 g. de bromure de césium dissous dans 5 cm³ d'eau. Il se forme un précipité immédiat que l'on essore difficilement parce qu'il est colloïdal ; on le lave à l'alcool à 60°, 99° ; on sèche à l'air (Analyse I). L'eau-mère, colorée en rose-rouge, précipite quelques heures après ; le nouveau dépôt est essoré, lavé à l'alcool à 60°, 95°, séché à l'air (Analyse II).

b) L'eau-mère obtenue dans la précipitation immédiate de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ par BrCs se trouble assez rapidement, comme nous l'avons dit précédemment ; le dépôt qui prend naissance est constitué par $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Cs}^3 \cdot 3\text{H}^2\text{O}$ (Analyse III).

I. Subst. : 0,1086 ; Rh + BrCs : 0,0660 ; Rh : 0,0165 ; BrCs : 0,0495 ; BrAg : 0,0865. II. Subst. : 0,2844 ; Rh + BrCs : 0,1759 ; BrAg : 0,2300. III. Subst. : 0,1107 ; Rh + BrCs : 0,0677 ; Rh : 0,0166 ; BrCs : 0,0522. Trouvé o/o : I. Rh + BrCs : 60,80 ; Rh : 15,19 ; BrCs : 45,85 ; Br : 33,89. II. Rh + BrCs : 61,85 ; Br : 34,76.

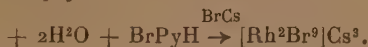
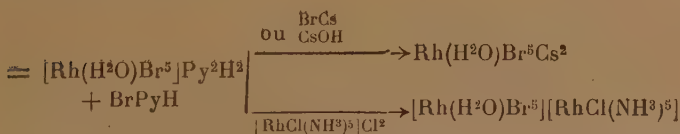
III. Rh + BrCs : 61,15 ; Rh : 14,99 ; BrCs : 47,18. Calculé pour $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Cs}^3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$: Rh + BrCs : 61,26 ; Rh : 14,94 ; BrCs : 46,32 ; Br : 34,82.

Les analyses ne sont pas parfaites, les précipités étant difficiles à purifier ; néanmoins les résultats sont suffisamment précis pour qu'il n'y ait pas le moindre doute possible sur la formule des corps analysés. Le dépôt qui se forme dans l'eau-mère de $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Cs}^3$ semble indiquer que la plus grande partie de la solution est constituée par $[\text{Rh}(\text{H}_2\text{O})\text{Br}^5]\text{Cs}^2$, beaucoup plus soluble que $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Cs}^3$; l'aquosel se transformant ensuite en $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Cs}^3$, ce dernier précipite au fur et à mesure de sa formation.

Conclusions. — La précipitation tardive par le bromure de césium confirme la première expérience que nous avons faite relative à la décomposition aqueuse de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$: il se forme $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{Py}^3\text{H}^3$ qui précipite par le bromure de césium suivant la réaction :



En résumé la décomposition aqueuse de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ se fait en deux temps :



CONCLUSION DE LA PREMIÈRE PARTIE DU DEUXIÈME CHAPITRE

Des expériences décrites nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

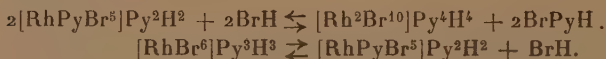
1) Le bromhydrate de pyridine se comporte comme les bromures alcalins en donnant naissance aux mêmes types de

complexes : $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{M}^3$, $[\text{Rh}^2\text{Br}^{10}]\text{M}^4$, $[\text{RhBr}^6]\text{M}^3$; toutefois un même métal alcalin ne peut donner tous les types comme le fait la pyridine. $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{M}^3$ est le composé le plus stable.

2) La façon dont a été obtenu $[\text{RhBr}^6]\text{PyHCs}^2$ prouve que la proportion de métal alcalin compatible avec la formule $[\text{RhBr}^6]\text{M}^3$ est au maximum de 2 atomes.

D'autre part la décomposition de $[\text{RhBr}^6]\text{Py}^3\text{H}^3$ met en évidence l'existence du type $[\text{Rh}(\text{H}^2\text{O})\text{Br}^5]\text{M}^2$ que nous n'avions pu préparer directement.

3) Le bromhydrate de pyridine peut se comporter dans certains cas comme un mélange de pyridine et d'acide bromhydrique; la pyridine peut éventuellement entrer à l'intérieur du complexe quand la concentration en acide bromhydrique n'est pas trop forte; c'est ce que montrent deux réactions :



CHAPITRE II

DEUXIÈME PARTIE

Nous avons successivement étudié les produits de réaction de la pyridine libre en proportions croissantes sur le bromure de rhodium et nous avons ainsi préparé les dérivés dipyridinés : $[\text{RhPy}^2\text{Br}^4]\text{M}^2$, tripyridinés : $[\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$ et tétrapyridinés : $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$.

Nous avons en outre fait l'étude de la décomposition de ces composés en milieu aqueux, alcoolique ou choloformique, ainsi que celle de la précipitation par le nitrate d'argent de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$.

Dérivés dipyridinés.

En faisant agir sur du rhodium-hexachlorure de sodium (1 molécule) de la pyridine (4 molécules) et du chlorhydrate de pyridine (2 molécules), M. Delépine (9) a obtenu les deux complexes isomères de formule : $[\text{RhPy}^2\text{Cl}^4]\text{PyH}$ cis et trans, et a préparé, en partant de ces composés, les sels alcalins correspondants $[\text{RhPy}^2\text{Cl}^4]\text{M}.\text{H}^2\text{O}$. Les dérivés cis sont jaune orangé, les dérivés trans sont rouges ; outre cette différence, M. Delépine a observé que les sels de potassium et de sodium, qui cristallisent avec une molécule d'eau perdent facilement cette eau à l'étuve dans le cas des sels cis, alors qu'un chauffage à 120° ne déshydrate pas les sels trans.

Ceux de ces dérivés qui sont solubles dans l'eau se décomposent à chaud en solution en donnant naissance à un composé de formule $[\text{RhCl}^3(\text{H}^2\text{O})\text{Py}^2]$ qui est peu soluble

dans l'eau, mais qui l'est beaucoup plus dans les alcalis par suite de la formation du sel $[\text{RhPy}^2(\text{OH})\text{Cl}^3]\text{M}$.

Nous avons essayé de reproduire dans la série bromée les composés que M. Delépine avait décrits dans la série chlorée. Nous n'y sommes parvenu qu'en modifiant la méthode de préparation du sel de pyridine; en outre nous n'avons jamais pu isoler cependant qu'une des formes isomériques.

Rhodium dipyridino-tétrabromure de pyridinium



Lorsque nous avons fait agir la pyridine et le bromhydrate de pyridine sur le rhodium-hexabromure de sodium, en employant les mêmes proportions que M. Delépine pour la préparation de $[\text{RhPy}^2\text{Cl}^4]\text{PyH}$, nous avons obtenu un précipité brun amorphe; ce même précipité se forme chaque fois que l'on met en présence du bromure de rhodium et de petites quantités de pyridine.

Pour éviter la formation de ce composé, nous pouvions augmenter la proportion de pyridine, mais nous dépassions alors le type dipyridiné. Nous avons constaté qu'en augmentant la quantité de bromhydrate de pyridine et en opérant à chaud, nous arrivions au résultat cherché.

Préparation. — Elle se fait suivant la réaction :



Une solution de bromure de rhodium (60 cm³) renfermant 4 g. 44 de bromure de rhodium est additionnée de 56 cm³ d'acide bromhydrique à 40° Bé, puis chauffée au bain-marie bouillant. On ajoute peu à peu 35 cm³ de pyridine pure et l'on recouvre le vase dans lequel se fait la réaction. Au bout d'une demi-heure commencent à se déposer des cristaux rouge-grenat; après une heure, la masse cristalline est essorée, lavée avec une petite quantité d'eau froide et séchée à l'air. L'eau-mère, additionnée de 1 à 2 cm³ de pyridine et

concentrée à chaud donne une nouvelle quantité de cristaux.
Rendement : 65 o/o.

Analyse. — Subst. 0,2480 ; Rh : 0,0390 ; BrAg : 0,2820. Trouvée o/o : Rh : 15,72 ; Br : 48,39. Calculé pour $[\text{RhPy}^2\text{Br}^4]\text{PyH}$: Rh : 15,58 ; Br : 48,41.

Propriétés. — Ce corps est très peu soluble dans l'eau froide ; il se décompose à chaud en solution aqueuse en donnant naissance au complexe de formule $[\text{RhBr}^3(\text{H}^2\text{O})\text{Py}^2]$ décrit ci-dessous.

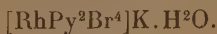
La solution de ce sel, faite au bain-marie dans l'alcool à 95°, est d'abord rouge orangé, puis tourne au jaune en même temps que se déposent des cristaux orangés très fins et très brillants, insolubles dans l'eau, solubles dans le chloroforme et dont la formule répond à celle du bromure non électrolyte $[\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$. Il faut donc supposer qu'il y a eu décomposition du bromhydrate de pyridine en ses éléments Py et BrH, et que la molécule de pyridine est rentrée à l'intérieur du complexe, suivant la réaction :



Or le bromure $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ dissous dans l'alcool abandonne également du bromure $[\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$ (voir composés tripyridinés). Il semble que l'on puisse conclure de ces deux faits qu'en milieu alcoolique le type stable, parmi tous ceux que peut donner la pyridine réagissant sur du bromure de rhodium, soit le composé tripyridiné $[\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$.

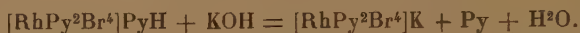
A partir du sel de pyridine, nous avons préparé, par le procédé que M. Delépine avait employé pour les dérivés chlorés, les sels alcalins correspondants en déplaçant la pyridine extérieure par l'alcali.

Rhodium dipyridino-tétrabromure de potassium



Ce composé, comme le sel chloré correspondant, est soluble dans l'eau, et la potasse en excès ajoutée au sel de pyri-

dine pour le transformer en sel de potassium a un double rôle : déplacer la pyridine extérieure et insolubiliser le composé formé. Comme dans la série chlorée, il faut aller vite pour éviter l'action de la potasse sur la pyridine intérieure.



Préparation. — 10 g. de $[\text{RhPy}^2\text{Br}^4]\text{PyH}$ sont additionnés de 15 cm³ d'eau et de 20 cm³ de potasse au 1/10^e. Il y a d'abord dissolution du sel de potassium qui a pris naissance, suivie presque immédiatement de sa précipitation ; les cristaux formés sont essorés et lavés avec une petite quantité d'alcool et d'éther. Le rendement est de 85 o/o.

On peut encore extraire de l'eau-mère une faible quantité de sel de potassium, en ajoutant 10 g. de bromure de potassium à la solution.

Analyse. — Subst. 0,4529 ; Rh : 0,0731 ; BrK : 0,0841 ; BrAg : 0,4023, Trouvé o/o : Rh : 16,14 ; BrK : 18,57 ; Br : 37,52. Calculé pour $[\text{RhPy}^2\text{Br}^4]\text{K}.\text{H}_2\text{O}$; Rh : 16,15 ; BrK : 18,66 ; Br : 37,58.

La formule a été calculée avec une molécule d'eau ; en réalité cette eau ne part pas à l'étuve à 100°-120°, fait identique à celui que M. Delépine (9) avait noté pour les dérivés transdipyridinés chlorés. Cette constatation nous permet de penser que la série des composés dipyridinés que nous avons obtenue est la série trans.

Propriétés. — Cristaux de couleur brique, solubles dans l'eau. Ce sel en solution aqueuse se décompose à chaud (voir ci-dessous), en donnant le même composé que le sel de pyridine.

Rhodium-dipyridino-tétrabromure d'ammonium



Préparation. — On verse sur 2 g. 7 de sel de pyridine 30 cm³ d'eau, puis peu à peu 3 cm³ 7 d'ammoniaque ; la précipitation qui a lieu, est complétée par addition de 3 g. 5

de bromure d'ammonium ; les cristaux sont essorés, dissous dans 100 cm³ d'eau et le sel est précipité à nouveau par du bromure d'ammonium (7 g.). On essore, on lave avec une petite quantité d'alcool à 95°. Rendement : 60 o/o.

Analyse. — Subst. 0,4492 ; Rh : 0,0758 ; BrAg : 0,5515. Trouvé o/o : Rh : 16,87 ; Br : 52,22. Calculé pour $[\text{RhPy}^2\text{Br}^4]\text{NH}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$: Rh : 16,75 ; Br : 52,03.

Cristaux en aiguilles rouge brique, assez solubles dans l'eau. La solution aqueuse se décompose à chaud, en donnant naissance au composé di-pyridiné $[\text{RhBr}^3(\text{H}_2\text{O})\text{Py}^2]$, comme les deux complexes précédemment étudiés.

Rhodium-dipyridino-tétrabromure de césium



Préparation. — 3 g. de sel de pyridine sont dissous dans 10 cm³ d'eau et additionnés de 4 cm³ 5 de soude normale ; la solution est filtrée et additionnée de 15 cm³ 8 de CsOH à 4,31 o/o. Le précipité qui se forme immédiatement est essoré, lavé avec une petite quantité d'alcool à 95° et d'éther. Rendement : 75 o/o.

Analyse. — Subst. 0,4468 ; Rh + BrCs : 0,1922 ; BrCs : 0,0630 ; BrAg : 0,3476. Trouvé o/o : Rh + BrCs : 43,02 ; Rh : 14,10 ; BrCs : 29,08 ; Br : 33,10. Calculé pour $[\text{RhPy}^2\text{Br}^4]\text{Cs}\cdot\text{H}_2\text{O}$: Rh + BrCs : 43,13 ; Rh : 14,04 ; BrCs : 29,09 ; Br : 32,79.

Propriétés. — Cristaux rouge brique en aiguilles, peu solubles dans l'eau.

Rhodium-tribromo-aquo-dipyridine



C'est le produit de décomposition en solution aqueuse des sels précédemment étudiés. La réaction lui donnant nais-

sance peut s'écrire, comme pour les dérivés chlorés correspondants :



On peut comparer cette réaction à celle qui a été étudiée par M. Delépine dans la série des chlorosels alcalins. Le type hexachlorure, peu stable en solution aqueuse, donne naissance au sel aquo plus stable :



Préparation. — 6 g. de sel di-pyridiné de potassium sont dissous dans 200 cm³ d'eau ; la solution est filtrée éventuellement, portée sur le bain-marie bouillant et concentrée jusqu'à poids total de 25 g. Le dépôt formé est repris par 300 cm³ d'eau bouillante ; il reste, non dissoute, une très faible quantité d'une matière brun clair. La solution bouillante abandonne par refroidissement des aiguilles couleur chamois associées en houpettes.

Analyse. — Subst. 0,3742 ; Rh : 0,0695 ; BrAg : 0,3770 ; H₂O : 0,0304. Trouvé o/o : Rh : 18,57 ; Br : 42,87 ; H₂O : 8,12. Calculé pour $[\text{RhBr}^3(\text{H}_2\text{O})\text{Py}^2]$; 2H₂ORh : 18,56 ; Br : 43,23 ; H₂O (2,5 mol.) : 8,11.

Propriétés. — Ce composé est très peu soluble dans l'eau froide. A 120°, il ne perd que 8,11 o/o d'eau, ce qui correspond à 2,5 molécules d'eau. Le corps ainsi desséché ne présente plus les mêmes propriétés que le sel hydraté et l'on peut admettre comme M. Delépine l'a fait pour le composé chloré correspondant que l'on est en présence d'un nouveau complexe de formule :



Constitution. — Une des molécules d'eau de :



doit être considérée comme de l'eau de constitution du fait de l'existence du sel double $[\text{RhBr}^3(\text{OH})\text{Py}^2][\text{RhCl}^3\text{Py}^4]$. Nous avons préparé ce dernier en solubilisant dans l'eau

alcaline $[\text{RhBr}^3(\text{H}^2\text{O})\text{Py}^2]$, qui se transforme ainsi en $[\text{Rh}(\text{OH})\text{Br}^3\text{Py}^2]\text{M}$ et en faisant agir sur ce dernier sel le chlorure $\text{Cl}[\text{RhCl}^2\text{Py}^4]$: il se fait alors un précipité rosé cristallisé.

Analyse. — Subst. 0,3119; Rh : 0,0635; $(\text{Cl} + \text{Br})\text{Ag}$: 0,2635; Ag : 0,1671. Trouvé o/o : Rh : 20,35; Cl : 7,05; Br : 23,77. Calculé pour $[\text{RhBr}^3(\text{OH})\text{Py}^2][\text{RhCl}^2\text{Py}^4]$. Rh : 20,43; Cl : 7,04; Br : 23,80.

L'existence du sel double nous a permis de fixer d'une façon sûre la formule du rhodium-tribromo-aquo-dipyridine, ce qui était d'autant plus nécessaire ici que l'on pouvait écrire cette formule de plusieurs manières, entre autres : $[\text{Rh}^2\text{Py}^4\text{Br}^6]6\text{H}^2\text{O}$, et $[\text{Rh}^2\text{Br}^6(\text{H}^2\text{O})\text{Py}^4].5\text{H}^2\text{O}$.

DÉRIVÉS TRIPYRIDINÉS

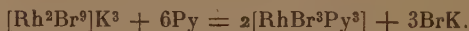
En faisant agir, à la température de 80° , de la pyridine sur le rhodium-hexachlorure de sodium, dans la proportion de 6 molécules du premier pour 1 molécule du second, M. Delépine (7) a obtenu une masse huileuse rouge dans laquelle naissaient des cristaux orangés qui la remplaçaient progressivement; la liqueur surnageante était constituée par une solution de chlorure de rhodium-dichloro-tétrapyridine $\text{Cl}[\text{RhCl}^2\text{Py}^4]$, tandis que les cristaux orangés représentaient du rhodium-trichloro-tripyrindine $[\text{RhCl}^3\text{Py}^3]$ souillé du composé $\text{Rh}^2\text{Cl}^6(\text{H}^2\text{O})\text{Py}^4$; le dérivé tripyridiné était purifié par dissolution dans un mélange bouillant d'alcool-chloroforme suivie de cristallisation par refroidissement et évaporation.

Nous avons pensé que nous pouvions agir d'une façon analogue pour obtenir le complexe tripyridiné bromé.

Nous avons d'abord essayé l'action de la pyridine en excès sur le bromure de rhodium qui est la matière première dont nous disposons le plus facilement. En employant les proportions moléculaires respectives 6 et 1 données par M. Delépine, nous avons obtenu un mélange de précipités brun et

orangé ; le premier de ceux-ci qui est un composé mal défini et amorphe est transformé difficilement même à chaud en cristaux identiques à ceux du précipité orangé qui constitue le complexe tripyridiné cherché. Nous avons réussi à éviter la formation du précipité brun en augmentant la proportion de pyridine et la portant à 10 molécules pour une molécule de bromure de rhodium. Toutefois, la méthode de préparation ainsi modifiée n'était pas encore satisfaisante, car aux cristaux orangés de sel tripyridiné étaient mêlés quelques cristaux d'un composé rouge qu'il ne nous a pas été possible d'isoler et qui étaient probablement le sel double $[\text{RhPy}^2\text{Br}^4][\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ dont la naissance pouvait s'expliquer de la manière suivante : la solution de bromure de rhodium employée renfermait toujours une certaine proportion d'acide bromhydrique qui donnait avec la pyridine ajoutée du bromhydrate de pyridine ; par suite de ces circonstances il pouvait se former le composé $[\text{RhPy}^2\text{Br}^4]\text{PyH}$ qui réagissait sur $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ également présent ; le sel double précipitait.

Pour éviter l'acidité du milieu, nous avons été amené à abandonner la solution de bromure de rhodium et à employer le di-rhodium-nonabromure de potassium (sel très facile à obtenir) en mettant toujours 10 molécules de pyridine pour 1 atome de rhodium. La réaction est la suivante :



Préparation. — 10 g. du sel de potassium sont dissous dans 100 cm³ d'eau sur bain-marie bouillant ; cette solution est versée goutte à goutte, en agitant, dans 15 cm³ de pyridine chaude et préalablement additionnée de 5 fois son volume d'eau ; quand une certaine quantité du sel de potassium a été ajoutée, la couleur de la solution vire du brun à l'orangé tandis que se dépose un précipité de même couleur. Une fois tout le liquide versé, on laisse un quart d'heure sur le bain-marie, mais pas davantage, car le précipité formé se

dissout avec le temps dans la pyridine en excès. Le dépôt orangé est séparé de l'eau-mère, lavé à l'eau bouillante, à l'alcool, et séché à l'éther. Nous avons obtenu 8 g. de produit, ce qui correspond à un rendement de 72 o/o. Le déficit vient de la formation du composé tétrapyridiné $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$, restant en solution dans l'eau-mère.

Analyse. — I. Subst. 0,488g ; Rh : 0,086g ; BrAg : 0,4733. — II. Subst. 0,466g ; Rh : 0,0828 ; BrAg : 0,4496. Trouvé o/o : I. Rh : 17,77 ; Br : 41,20 ; Py (par diff.) : 41,03. — II. Rh : 17,73 ; Br : 40,98 ; Py (par diff.) : 41,21. Calculé pour $[\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$: Rh : 17,75 ; Br : 41,36 ; Py : 40,89.

Propriétés. — Cristaux orangés insolubles dans l'eau, très peu solubles dans l'alcool même à chaud, solubles dans le chloroforme.

L'acide bromhydrique à froid n'a aucune action sur le rhodium-tribromotripyridine mais si l'on agit à l'ébullition avec de l'acide bromhydrique suffisamment concentré (40° Bé), on voit le complexe se dissoudre peu à peu dans l'acide en lui communiquant une coloration rouge. Le produit isolé de la solution obtenue n'est autre que $[\text{Rh}^2\text{Br}^3]\text{Py}^3\text{H}^3$ (voir ce chapitre).

La réaction peut s'écrire :



L'acide bromhydrique a arraché en quelque sorte la pyridine de l'intérieur du complexe.

$[\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$ est légèrement soluble à froid, plus soluble à chaud dans la pyridine pure dont il peut être précipité par addition d'eau.

Autres modes d'obtention. — Nous avons signalé au chapitre des complexes dipyridinés la transformation des dérivés dipyridinés en tripyridinés suivant la réaction (type Anderson) :



Nous allons maintenant décrire les réactions thermiques et photo-chimiques ayant conduit, à partir du sel tétrapyridiné, à la formation, non pas d'un, mais de plusieurs complexes tripyridinés, suivant la réaction :



Décomposition des solutions de bromure de rhodium di-bromo-tétrapyridine.

Nous avons remarqué, au cours d'évaporations de solutions aqueuses de bromure de rhodium di-bromo-tétrapyridine, qu'il se produisait toujours un louchissement et en fin de compte un très léger dépôt insoluble dans l'eau, et cela, malgré la pureté très grande du sel tétrapyridiné; nous avons observé également que des solutions aqueuses de ce même sel laissées dans le laboratoire dans un flacon fermé finissaient toujours par se troubler légèrement. Il nous est arrivé de plus qu'une solution alcoolique de sel tétrapyridiné faite un jour et employée seulement le lendemain dans le courant de l'après-midi renfermât à ce moment quelques minuscules flocons blanchâtres, alors que la limpidité de la solution était parfaite la veille. Un dégagement de pyridine, reconnaissable à son odeur, accompagnait tous les phénomènes précédents, et le corps déposé avait pour formule RhBr^3Py^3 .

Enfin, ayant porté à l'ébullition une solution alcoolique du dérivé tétrapyridiné, nous avons vu se déposer de beaux cristaux orangés dont l'analyse correspondait à celle d'un composé tripyridiné; en même temps, il se dégageait de la solution-mère une odeur franche de pyridine.

Si cette dernière expérience était suffisamment nette pour qu'on puisse attribuer à l'action de la chaleur ces phénomènes de dépyridination, il n'en était pas de même pour les premières expériences mentionnées ci-dessus. M. Delépine, en exposant à la lumière solaire ou aux rayons ultraviolets une solution chloroformique de RhPy^3Cl^3 , avait obtenu un précipité cor-

respondant à un composé moins pyridiné que le complexe dissous, et il nous suggéra l'analogie très probable des phénomènes que nous avons observés avec cette réaction. Nous avons, dans le but de vérifier cette hypothèse, laissé à l'obscurité pendant un certain temps des solutions aqueuses et alcooliques du complexe tétrapyridiné, et en avons exposé d'autres à la lumière solaire. Les expériences ont été concluantes ; tandis que les solutions gardées à l'obscurité avaient conservé une limpidité parfaite, les autres s'étaient au contraire troublées, certaines mêmes, comme les solutions alcooliques, très rapidement.

L'examen, à l'œil nu pour certains, au microscope pour d'autres, des dépôts ayant pris naissance, nous a révélé que ceux-ci étaient formés de cristaux différents. Les expériences qui suivent ont eu pour but de préciser les conditions de formation de chaque catégorie de cristaux et de les identifier. La chaleur et la lumière pouvant chacune agir différemment sur les solutions étudiées, nous avons, dans nos essais, fait en sorte que l'une seulement de ces deux causes de réaction agisse au cours d'une même expérience.

I. — *Action de la chaleur sur les solutions alcooliques de bromure de rhodium di-bromo-tétrapyridine.*

Nous avons toujours opéré avec une solution dans l'alcool à 95° contenant 20 g. de sel par litre, ce qui correspond sensiblement à la saturation à 15°. On obtient ainsi une liqueur de couleur or-brun. Cette solution portée à l'ébullition ne tarde pas à précipiter, tandis qu'il se dégage une forte odeur de pyridine. Le dépôt cristallin qui a pris naissance est constitué par des cristaux rouge brique, très brillants, que l'on essore et lave avec un peu d'alcool froid.

Analyse. — Subst. 0,3589; Rh : 0,0644; BrAg : 0,3501. Trouvé o/o : Rh : 17,91 ; Br : 41,51. Calculé pour $[\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$: Rh : 17,75 ; Br : 41,36.

Les cristaux isolés correspondent donc au rhodium-tri-bromo-tripyrindine. Ils sont insolubles dans l'eau, l'alcool froid. Nous avons pris leur solubilité dans le chloroforme en triturant dans un mortier avec du chloroforme le sel obtenu, en prélevant sur la solution filtrée un volume déterminé et en pesant, après évaporation du chloroforme, le résidu.

Nous n'avons pas obtenu de chiffres constants : dans une prise d'essai, la première partie dissoute dans le chloroforme avait toujours une solubilité plus grande que la seconde. Aussi avons-nous cherché au cours de nouvelles expériences à obtenir des produits purs en fractionnant les corps obtenus par l'action de la chaleur sur la solution alcoolique.

1° On a dissous 5 g. de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ à saturation dans l'alcool à 95° (250 cm³) ; cette solution a été portée à l'ébullition pendant *une* minute, ce qui est insuffisant pour qu'elle se trouble même légèrement ; par refroidissement rapide dans l'eau, se sont déposés des cristaux très fins qui ont été essorés, lavés à l'alcool et séchés à l'air. Observés sous le microscope, nous avons constaté qu'ils étaient constitués en très grande majorité d'octaèdres.

Analyse de la première fraction. — Subst. 0,1954 ; Rh : 0,0349 ; BrAg : 0,1882. Trouvé o/o : Rh : 17,87 ; Br : 41,05. Calculé pour $[\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$: Rh : 17,75 ; Br : 41,36.

Le poids de corps obtenu étant de 0 g. 28, le rendement en octaèdres était de 7,4 o/o.

Propriétés de la première fraction. — Cristaux orangé clair, insolubles dans l'eau et l'alcool froid. Leur solubilité dans le chloroforme est de 25 g. au litre. Les cristaux restant après évaporation du chloroforme ont une forme différente de celle des cristaux primitifs : ce sont des prismes hexagonaux, et non plus des octaèdres.

D'autre part, la solution chloroformique laissée à l'obscurité et en vase clos laisse déposer au bout d'une demi-heure des cristaux (prismes hexagonaux également) dont le nombre

s'accroît encore pendant quelques heures. La solution chloroformique exposée à la lumière se trouble rapidement.

2° La solution alcoolique séparée des premiers cristaux a été portée une seconde fois à l'ébullition (*quatre* minutes); il s'est formé un dépôt cristallin. Après refroidissement celui-ci a été isolé, lavé avec une petite quantité d'alcool et séché à l'air. Il est apparu au microscope comme formé par des prismes à base carrée.

Analyse de la deuxième fraction — Subst. 0,4353; Rh : 0,0776; BrAg : 0,4211. Trouvé o/o : Rh : 17,83; Br : 41,17. Calculé pour $[\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$: Rh : 17,75; Br : 41,38.

Le poids de corps obtenu étant de 0 g. 70 le rendement pour cette seconde fraction était égal à 21 o/o.

Propriétés de la deuxième fraction. — Cristaux orangés, insolubles dans l'eau et l'alcool froid. Les valeurs trouvées pour la solubilité chloroformique ont été de 8 g. 8 et 8 g. 6 au litre. La solution chloroformique à l'obscurité n'a donné lieu à aucun phénomène, tandis qu'au jour elle s'est troublée rapidement.

3° La solution alcoolique séparée des cristaux de la deuxième fraction a été de nouveau chauffée et maintenue à l'ébullition pendant 8 minutes. Il s'est déposé une nouvelle quantité de cristaux que l'on a isolés comme précédemment. Sous le microscope nous avons vu des prismes losangiques et hexagonaux.

Propriétés de la troisième fraction. — Elles sont les mêmes que celles de la fraction précédente, à cette légère différence près que les valeurs trouvées pour la solubilité chloroformique ont été : 7 g. 85, 7 g. 94, 8 g. au litre.

Le poids de cette troisième fraction étant de 1 g. 30, le rendement était égal à 34 o/o.

4° La solution alcoolique séparée des cristaux de la troisième fraction a été alors chauffée à l'ébullition suffisamment longtemps pour que le volume du liquide soit réduit à une dizaine de centimètres cubes, la précipitation était alors

complète. Le nouveau dépôt cristallin, isolé comme les précédents, est apparu au microscope formé en majeure partie de prismes losangiques et en petite quantité d'amas circulaires hérissés de pointes qui semblaient être un assemblage d'octaèdres allongés, accolés par le centre.

Propriétés de la quatrième fraction. — Elles sont identiques à celles des deux dernières fractions ; seule la solubilité chloroformique diffère légèrement, les valeurs trouvées étant 8 g. 70, 8 g. 75 au litre. Le poids de la quatrième fraction égal à 0 g. 35 correspondait à un rendement de 9 0/0.

CONCLUSION I

L'action de la chaleur sur une solution alcoolique de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ donne naissance à deux composés tripyridinés de même formule suivant la réaction :



Le rendement total est égal à 71 0/0.

Les deux corps isolés sont : 1° Des octaèdres dont la solubilité dans le chloroforme est égale à 25 g. au litre.

2° Des prismes de forme variée dont la solubilité dans le chloroforme est voisine de 8 g. au litre.

Les nombres un peu forts obtenus pour la solubilité de la deuxième et de la quatrième fraction sont dus à la présence d'octaèdres. Ces derniers se forment lorsque la concentration en pyridine ne dépasse pas une certaine valeur ; les prismes sont seuls stables en milieu pyridiné concentré. La présence de quelques octaèdres dans la quatrième fraction peut se comprendre du fait que la solution ayant été maintenue, longtemps à l'ébullition, la plus grande partie de la pyridine a été chassée.

II. — Action de la lumière sur les solutions alcooliques de bromure de rhodium di-bromo-tétrapyridine.

Nous avons dissous à saturation dans l'alcool à 95° 1 g. 5

de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$. Cette solution exposée à la lumière solaire a commencé à se troubler après quelques minutes d'insolation en donnant naissance à un dépôt chamois dont le volume a augmenté avec le temps ; en même temps il s'est dégagé de la solution une odeur de pyridine. Après 3 heures d'exposition, nous avons isolé le précipité formé, nous l'avons lavé avec une petite quantité d'alcool et séché à l'air. Nous avons ainsi obtenu 0 g. 32 d'un produit, couleur chamois, apparaissant sous le microscope formé uniquement de cristaux très fins associés en feuilles de fougère.

Analyse. — I. Subst. 0,3260 ; Rh : 0,0580 ; BrAg : 0,3077. — II. Subst. 0,3480 ; Rh : 0,0623 ; BrAg : 0,3334. — III. Subst. 0,2100 ; Rh : 0,0371 ; BrAg : 0,2024. Trouvé o/o : I. Rh : 17,79 ; Br : 40,16. — II. Rh : 17,91 ; Br : 40,79. — III. Rh : 17,66 ; Br : 41,02. Calculé pour $[\text{RhBr}^2\text{Py}^3]$: Rh : 17,75 ; Br : 41,38.

Le composé était donc le rhodium tribromo-tripyridine. Le poids de corps séparé, égal à 0 g. 32, correspondait à un rendement de 33 o/o.

Propriétés. — Cristaux très fins, ayant en masse une couleur chamois. Ils sont insolubles dans l'eau, l'alcool et le chloroforme.

La solution alcoolique qui avait donné naissance aux cristaux précédents a été à nouveau insolée et s'est troublée comme la première fois en quelques instants ; après 6 heures d'exposition nous avons constaté qu'à côté d'un dépôt chamois avaient apparu des cristaux orangés. Nous avons examiné le mélange sous le microscope et avons noté la présence des cristaux assemblés en feuilles de fougère et de gros cristaux orangés de forme assez mal définie. Pour séparer les deux produits de réaction nous avons utilisé le chloroforme qui ne dissout que le second ; cette dissolution faite à saturation sur une partie du mélange nous a donné la solubilité chloroformique des cristaux orangés ; la valeur trouvée fut 7 g. 80 au litre.

En opérant comme nous l'avons fait ci-dessus, il était dif-

ficile d'isoler les cristaux orangés, ceux-ci étant presque toujours intimement mélangés au dépôt chamois. Nous avons donc cherché s'il ne serait pas possible d'éviter la formation des amas cristallins en feuilles de fougère et d'avoir directement le produit orangé.

Les remarques suivantes nous ont guidé dans nos expériences. Lorsque la forme orangée apparaît dans la solution alcoolique, le milieu est plus concentré en pyridine qu'il ne l'était au début, par suite de l'insolubilisation des cristaux chamois; pour la même raison, la concentration en sel pyridiné a diminué. Voilà donc deux causes qui pouvaient être favorables à la formation du corps orangé, ou au contraire nuisibles à celle du composé chamois.

Nous représenterons par A une solution alcoolique saturée de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$. Nous avons fait toute une série d'essais avec cette solution à laquelle nous ajoutons soit de l'alcool, soit de la pyridine, soit les deux.

Les résultats, après 15 heures d'insolation, sont consignés dans le tableau ci-dessous.

		+++ = grosse quantité ++ = quantité moyenne		+ = faible quantité T = traces	
				Cristaux chamois	Cristaux orangés
1)	5 cm ³ A + 5 cm ³ alcool			+++	O
2)	— + 10 cm ³ —			+	O
3)	— + 15 cm ³ —			T	T
4)	— + 20 cm ³ —			T	+
5)	— + 30 cm ³ —			O	++
6)	5 cm ³ A + 1 gtte pyridine			+	+
7)	— + 2 —			+	+
8)	— + 3 —			T	+
9)	— + 4 —			T	T
10)	5 cm ³ A + 1 gtte Py + 5 cm ³ alcool			+	+
11)	— + 1 — + 10 cm ³ —			+	+
12)	— + 1 — + 15 cm ³ —			T	++
13)	— + 3 — + 15 cm ³ —			O	+
14)	— + 5 — + 15 cm ³ —			O	O
15)	— + 7 — + 15 cm ³ —			O	O

Les conclusions que l'on peut tirer de ce tableau sont les suivantes :

Expériences 1, 2, 3, 4, 5. — La diminution de concentration en dérivé pyridiné de la solution favorise la formation des cristaux *orangés* et nuit à celle des cristaux *chamois*.

Expériences 6, 7, 8, 9. — La présence de pyridine dans la solution fait apparaître la forme orangée aux dépens de la forme chamois ; mais, une trop forte proportion de pyridine nuit à l'apparition de l'une et l'autre formes cristallines.

Expériences 10, 11, 12, 13, 14, 15. — Elles confirment les résultats des deux premières.

En définitive, c'est surtout la diminution de concentration en dérivé pyridiné qui oriente la réaction.

Nous avons pu, d'après ces expériences, préparer directement des cristaux orangés sans passer par la forme chamois, mais les rendements ont toujours été faibles. Nous avons fait l'analyse et pris la solubilité de ces cristaux.

Analyse. — I. Subst. 0,3449 ; Rh : 0,0613. — II. Subst. 0,2267 ; Rh : 0,0405 ; BrAg : 0,2152. Trouvé o/o. — I. Rh : 17,78. — II. Rh : 17,80 ; Br : 40,39. Calculé pour $[\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$: Rh : 17,75 ; Br : 41,38.

Propriétés. — Cristaux orangés, prismatiques, souvent à multiples facettes, insolubles dans l'eau et l'alcool froid. La solubilité chloroformique est égale à 8 g. par litre. La solution chloroformique se trouble au jour comme toutes celles des dérivés tripyridinés.

CONCLUSION II

L'action de la lumière sur une solution alcoolique froide de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ donne naissance à deux composés tripyridinés de même formule : $[\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$. Les propriétés qui les différencient sont la forme cristalline, la couleur, la solubilité chloroformique, le premier étant insoluble, le second ayant une solubilité de 8 g. au litre.

La chaleur seule n'a aucune action sur les solutions aqueuses de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$; c'est ainsi que l'on peut faire bouillir ces solutions à l'obscurité sans constater la formation du moindre trouble. Nous nous sommes donc borné à étudier l'action de la lumière sur les solutions aqueuses froides et chaudes de composé tétrapyridiné, action qui est, du reste, beaucoup moins rapide que sur les solutions alcooliques.

III. — Action de la lumière sur les solutions aqueuses froides de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$.

Les premiers essais nous ont montré qu'en insolant une solution de sel tétrapyridiné (5 g./litre) on obtenait une poudre cristalline orangée qui n'était le plus souvent qu'un mélange de cristaux de différentes formes. Nous avons donc été amené, pour obtenir des produits homogènes, à fractionner le dépôt qui prenait naissance.

Nous avons dissous 2 g. 50 de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ dans 500 cm^3 d'eau; cette solution exposée au soleil a commencé à se troubler après 1/2 heure d'insolation. Après quatre heures d'exposition, le dépôt cristallin formé a été isolé, lavé à l'eau chaude et séché à l'air. Examiné au microscope, il nous a paru constitué uniquement d'octaèdres, tout à fait semblables à ceux que nous avons observés dans l'action de la chaleur sur les solutions alcooliques de bromure tétrapyridiné.

Analyse de la première fraction. — I. Subst. 0,3457; Rh : 0,0616; BrAg : 0,3220. — II. Subst. 0,3689; Rh : 0,0664; BrAg : 0,3530. Trouvé 0/0. — I. Rh : 17,82; Br : 40,87. — II. Rh : 17,99; Br : 40,72. Calculé pour $[\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$: Rh : 17,75; Br : 41,38.

Les octaèdres correspondaient donc bien au rhodium-tri-bromotripyridine. Le poids obtenu étant égal à 0 g. 50, le rendement était de 26 0/0.

Propriétés de la première fraction. — Cristaux orangés, insolubles dans l'eau et l'alcool froid. La solubilité chloro-

formique a été trouvée égale à 26 g. 5 au litre. Les cristaux déposés après évaporation du chloroforme n'ont pas la même forme que ceux qui ont été dissous; ce sont des prismes hexagonaux et leur solubilité chloroformique propre est de 8,5 g./litre. De plus, la solution chloroformique du sel octaédrique laissée à l'obscurité abandonne avec le temps des cristaux qui sont également hexagonaux; cette solution, évaporée, a laissé un résidu ayant une solubilité dans le chloroforme de 7,5 g./litre.

Ces faits prouvent que la forme octaédrique n'est pas stable dans le chloroforme et qu'elle se transforme en donnant la forme prismatique hexagonale.

L'eau-mère des cristaux octaédriques a été de nouveau insolée pendant six heures. Le dépôt cristallin formé a été isolé, lavé avec de l'eau chaude et séché à l'air. Poids obtenu : 0 g. 45. Examiné au microscope, il est apparu comme constitué en majeure partie par des prismes rectangulaires et par une faible quantité d'octaèdres.

Propriétés de la deuxième fraction. — Cristaux insolubles dans l'eau, l'alcool froid. La solubilité chloroformique est de 14,1 g./litre; ce nombre confirme que nous avons affaire à un mélange d'octaèdres dont la solubilité est de 26,5 g./litre et de prismes, auxquels la similitude avec ceux que nous avons déjà obtenus dans les expériences précédentes, permet d'attribuer une solubilité de 8 g. au litre. L'eau-mère de cette deuxième fraction insolée à nouveau n'a plus fourni qu'un dépôt insignifiant.

CONCLUSION III

L'action de la lumière sur les solutions aqueuses froides de dérivé tétrapyridiné donne naissance aux deux composés tripyridinés que nous avons déjà trouvés dans l'action de la chaleur sur les solutions alcooliques de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$. Mais ici la stabilité des octaèdres apparaît beaucoup plus

grande, puisqu'une insolation de quatre heures ne les détruit pas.

IV. — *Action de la lumière
sur les solutions aqueuses chaudes de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$.*

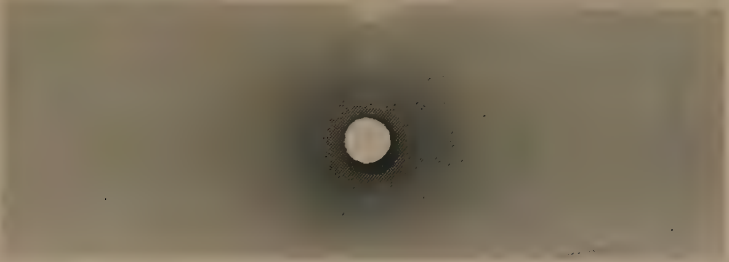
Nous avons porté à l'ébullition une solution aqueuse (500 cm^3) renfermant 2 g. 50 de complexe tétrapyridiné, et l'avons insolée pendant deux heures, en ayant soin de réchauffer la solution de temps à autre pour la maintenir très chaude. Le dépôt formé a été isolé, lavé à l'eau chaude et séché à l'air. Poids obtenu : 0 g. 80. Au microscope, nous avons observé des formes intermédiaires entre octaèdres et prismes, et aussi des octaèdres nets. La solubilité chloroformique de la première fraction a été trouvée égale à 15,5 g./litre, nombre correspondant bien au mélange observé ci-dessus. Le résidu de l'évaporation chloroformique s'est dissous dans le chloroforme à raison de 9,3 g./litre, et était uniquement constitué par des prismes hexagonaux. Nous retrouvons donc ici les phénomènes notés dans une précédente expérience.

Nous avons à nouveau insolé l'eau-mère de cette première fraction et avons pu isoler deux nouvelles fractions. La seconde (0 g. 10) était constituée par des formes intermédiaires entre octaèdres et prismes, et aussi par quelques rares octaèdres ; sa solubilité était de 11,5 g./litre. La troisième (0 g. 55), était constituée presque uniquement de prismes losangiques et sa solubilité dans le chloroforme a été trouvée égale à 9,8 g./litre.

CONCLUSION IV

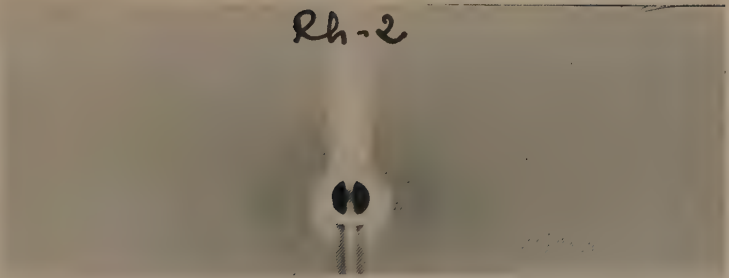
L'action de la lumière sur les solutions aqueuses chaudes de dérivé tétrapyridiné donne naissance aux mêmes formes cristallines que celles que nous avons observées dans l'insolation des solutions froides, mais la chaleur a tendance à

Rh 1



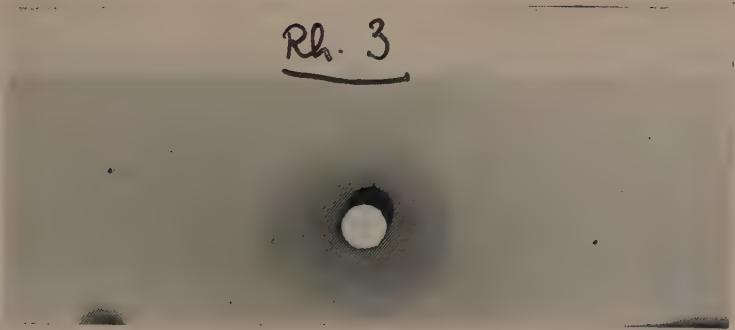
Prismes orangés.

Rh-2



Cristaux chamois

Rh. 3



Octaèdres.

détruire les octaèdres ; aussi n'avons-nous jamais obtenu ceux-ci à l'état pur, mais toujours mélangés aux prismes.

*Conclusion générale
sur les réactions thermiques et photochimiques
qui se produisent dans les solutions
de Bromure de Rhodium dibromo-tétrapyridine.*

Le tableau ci-dessous résume les résultats généraux que nous avons obtenus dans nos quatre expériences (S = solubilité chloroformique au litre) :

- I. Octaèdres : S = 25,00. Prismes : S = 7,95.
- II. Prismes : S = 8,00. Cristaux chamois : S = 0.
- III. Octaèdres : S = 26,50. Octaèdres + prismes : S = 14,1.
- IV. Octaèdres + prismes : S = 15,5 — 11,5 — 9,8.

Les formes cristallines et les solubilités chloroformiques indiquées ci-dessus mettent en évidence l'existence de trois complexes de même formule $[\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$, le dérivé tripyridiné obtenu directement à partir de $[\text{Rh}^2\text{Br}^9]\text{K}^3$ n'étant qu'un mélange de ces formes. Les légères différences de solubilité des diverses préparations d'octaèdres d'une part et de prismes d'autre part, s'expliquent par la difficulté d'isoler parfaitement une forme cristalline de l'autre.

L'individualité de ces trois corps nous a été confirmée par examen aux rayons X, les diagrammes étant différents (planche III).

Ces trois espèces de cristaux sont solubles inégalement dans la pyridine, les octaèdres et les prismes l'étant beaucoup plus que les cristaux chamois ; on peut augmenter la solubilité de ces derniers par la chaleur. Ces solutions pyridinées précipitent par addition d'eau en donnant toutes

Nous remercions très sincèrement M. M. Mathieu qui a bien voulu se charger de faire tous les diagrammes de rayons X qui figurent dans ce travail.

les trois les mêmes cristaux : prismes accolés en forme d'H. Ce fait prouve qu'en solution dans la pyridine aucune différence ne subsiste et que nous n'avons plus affaire qu'à un seul composé tripyridiné.

La théorie de Werner ne prévoit pour $[\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$ que deux isomères. Or, il n'est pas possible, pour réduire le nombre des composés que nous avons obtenus, d'identifier l'une des trois formes avec le sel double : $[\text{RhPy}^2\text{Br}^4]$ $[\text{RhBr}^2\text{Py}^4] = [\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$ pour les raisons suivantes :

1° On ne voit pas comment ce complexe pourrait se former, étant donné que dans nos expériences le départ seul de pyridine ne pourrait donner naissance à $[\text{RhPy}^2\text{Br}^4]\text{PyH}$ nécessaire à la formation du sel double.

2° Nous avons préparé ce sel double par l'action de $[\text{RhPy}^2\text{Br}^4]\text{K}$ sur $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$; le produit obtenu était rosé et sa solution chloroformique ne se troublait pas à la lumière, contrairement à ce qui se produit avec les solutions d'octaèdres et de prismes.

Nous sommes donc bien obligé d'admettre l'existence de trois complexes tripyridinés (sans compter le sel double).

Nous supposons que les formes correspondant aux cristaux de couleur chamois et cristaux octaédriques peuvent être considérées comme les deux isomères possibles : elles prennent naissance toutes deux dans des conditions semblables, lorsque le milieu n'est pas trop concentré en pyridine ; quand la concentration en pyridine devient notable elles font place à des cristaux prismatiques orangés que la forme cristalline et la solubilité dans le chloroforme différencient des cristaux précédents.

Décomposition des solutions de chlorure de rhodium dichoro-tétrapyridine.

Nous avons fait avec le dérivé tétrapyridiné chloré des expériences analogues à celles que nous avons décrites pour

le complexe bromé. Les résultats sont comparables. Nous avons trouvé comme pour les dérivés bromés trois formes cristallines; octaèdres, prismes, aiguilles très fines et allongées correspondant à l'isomère chamois. Le composé octaédrique étant encore beaucoup moins stable dans la série chlorée que dans la série bromée, nous n'avons jamais pu en obtenir que d'infimes quantités. Nous avons par contre pu préparer facilement les deux autres formes cristallines.

$[\text{RhCl}^3\text{Py}^3]$: *cristaux chamois*. — La solution alcoolique froide saturée de $\text{Cl}[\text{RhCl}^2\text{Py}^4]$ ne commence à se troubler au soleil qu'après plusieurs heures d'exposition (ce qui est beaucoup plus long que dans la série bromée). Il se dépose de petites aiguilles dont le nombre augmente avec le temps. Après vingt heures d'insolation, nous avons vu apparaître les premiers cristaux orangés. Nous avons isolé le dépôt déjà formé, l'avons lavé avec du chloroforme pour dissoudre la petite quantité de sel orangé et nous avons obtenu une masse cristalline très brillante, d'une couleur chamois teintée de rose, et insoluble dans le chloroforme.

Analyse. — Subst. 0,2470; Rh : 0,0568; ClAg : 0,2357. Trouvé o/o : Rh : 23,00; Cl : 23,61. Calculé pour RhCl^3Py^3 : Rh : 23,04; Cl : 23,85.

$[\text{RhCl}^3\text{Py}^3]$: *cristaux prismatiques*. — En chauffant à l'ébullition une solution alcoolique saturée de $\text{Cl}[\text{RhCl}^2\text{Py}^4]$, il s'est déposé au bout d'une demi-heure des cristaux orangé vif très brillants que nous avons isolés, lavés à l'alcool froid et séchés à l'air. Ces cristaux étaient des prismes losangiques et hexagonaux, insolubles dans l'eau, solubles dans le chloroforme.

Analyse. — Subst. 0,2232; Rh : 0,0518; ClAg : 0,4967. Trouvé o/o. Rh : 23,20; Cl : 23,85. Calculé pour $[\text{RhCl}^3\text{Py}^3]$: Rh : 23,04; Cl : 23,85.

La solubilité chloroformique était très difficile à prendre : Comme l'a signalé M. Delépine (9), ce corps donne rapi-

dement avec le chloroforme un composé d'addition $[\text{RhCl}^3\text{Py}^3] \cdot 2\text{CHCl}^3$ qui, étant moins soluble, se dépose. Aussi, avant que nous ayons le temps d'achever la dissolution de $[\text{RhCl}^3\text{Py}^3]$, de nombreux cristaux de la nouvelle combinaison se déposaient-ils et faussaient-ils l'expérience. Néanmoins nous avons réussi plusieurs fois, en opérant très vite, à obtenir des valeurs voisines de 28 g./l.

La solution chloroformique se trouble au jour.

$[\text{RhCl}^3\text{Py}^3]$: *cristaux octaédriques*. — Nous n'en n'avons jamais obtenu une quantité suffisante pour faire une analyse; mais il ne peut y avoir aucun doute sur leur identité.

Quant à leur solubilité chloroformique, qui est plus grande que celle des cristaux prismatiques, il est encore plus difficile de la prendre que celle de ces derniers. Nous avons obtenu une fois la valeur 36 g./l.

CONCLUSION

L'existence de trois complexes $[\text{RhCl}^3\text{Py}^3]$ est mise en évidence par les expériences précédentes. Nous considérons, comme pour les dérivés bromés, que les octaèdres et les aiguilles chamois sont les deux formes isomères, et que les prismes sont une troisième forme cristalline à solubilité différente.

Rhodium-bromo-oxalo-tripyridine : $\text{RhBr}(\text{C}^2\text{O}^4)\text{Py}^3$.

Le rhodium-chloro-oxalo-tripyridine a été préparé par Tschugaëff (10) en faisant agir à chaud de l'oxalate de potassium sur une solution aqueuse de $\text{Cl}[\text{RhCl}^2\text{Py}^4] \cdot 6\text{H}^2\text{O}$.

Par un procédé analogue nous avons pu obtenir le bromo-oxalate correspondant.

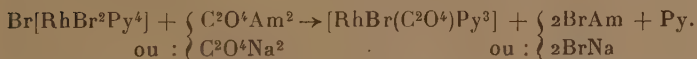
Préparation. — 1 g. de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4] \cdot 6\text{H}^2\text{O}$ est dissous à chaud dans 125 cm³ d'eau; on ajoute 1 g. d'oxalate d'ammonium ou d'oxalate de sodium; on porte à l'ébullition

qu'on maintient une heure environ. La réaction est alors totale et l'on a un dépôt de grandes aiguilles orangées, qui apparaissent sous le microscope formées par de longs prismes à base tronquée. Dès le commencement de la réaction (1/4 h. environ après le début de l'ébullition), la solution dégage une forte odeur de pyridine.

La préparation peut se faire à des températures inférieures à 100°, mais elle est alors beaucoup plus lente et son rendement est moins bon. Nous l'avons même faite à la température de 18°-20°, avec l'espoir qu'à froid, le radical C^2O^4 se substituerait aux deux atomes de brome intérieurs, ce qui aurait indiqué que le bromure tétrapyridiné (jaune ou orangé) dont nous étions partis était l'isomère *cis*, avec lequel seul la réaction était possible. Cependant, au bout de 24 heures, la solution sentait légèrement la pyridine et l'on y pouvait apercevoir les houppes d'aiguilles caractéristiques du sel observé précédemment en opérant à chaud.

Ceci prouve une fois de plus l'instabilité du composé tétrapyridiné et sa tendance, en solution, à retourner à une forme moins pyridinée.

Nous avons donc préparé le sel à l'ébullition.



Les cristaux sont lavés à l'eau froide dans laquelle ils sont très peu solubles, et séchés à l'air mais à l'ombre.

Analyse. — I. Subst. 0,2951; Rh : 0,0608; BrAg : 0,1125. — II. Subst. 0,3333; Rh : 0,0677; BrAg : 0,1239. Trouvé o/o. — I. Rh : 20,60; Br : 16,22. — II. Rh : 20,31; Br : 15,82. Calculé par $[\text{RhBr}(\text{C}^2\text{O}^4)\text{Py}^3]$: Rh : 20,28; Br : 15,75.

Propriétés. — Prismes orangés à base tronquée, très peu solubles dans l'eau froide, insolubles dans l'alcool et le chloroforme. Ce sel est parfaitement stable à l'ombre; par

contre, si on le laisse à la lumière, il rougit légèrement; si on l'expose en plein soleil, les parties superficielles se colorent rapidement en rouge brique. Ce changement de coloration est accompagné d'une perte de poids. Sous l'influence de la chaleur seule le corps rougit également, mais reprend à froid sa coloration initiale et ne diminue pas de poids.

I. Subst. 0,3477. Après six heures à l'étuve à 100° : 0,3474. Après 1 heure d'éclairage sous lampe 100 bougies placée à 5 cm. du sel environ : 0,3435. Perte de poids à l'étuve : négligeable. Perte de poids à la lumière : 0,0049, soit 1,4 o/o. — II. Tare = subst. + 0,1384. Après une 1/2 heure, sous lampe 100 bougies à 5 cm. : T = subst. + 0,1394. Perte : 0,0010.

Sous le microscope, nous avons pu constater que les cristaux avaient perdu de leur transparence et étaient abîmés, en particulier vers leurs extrémités.

Nous avons analysé le produit rouge obtenu après brassage du sel orangé initial, brassage qui a pour but d'amener en surface les parties profondes pour les insoler.

Analyses. — I. Subst. 0,1924; Rh : 0,0413. — II. Subst. 0,2909; Rh : 0,0608; BrAg : 0,0982. Trouvé o/o : I. Rh : 21,65. — II. Rh : 20,90; Br : 14,35. Calculé pour $[\text{RhBr}(\text{C}^2\text{O}^4)\text{Py}^3]$: Rh : 20,27; Br : 15,75.

Ce sel rouge brique mis dans l'eau, l'alcool ou le chloroforme leur communique une couleur rouge-sang tandis que ce qui reste du sel reprend sa coloration orangée initiale, sans toutefois reprendre sa pureté primitive, ainsi que le montre l'analyse suivante :

Analyse. — Subst. 0,4345; Rh : 0,0920. Trouvé o/o. Rh : 21,17 au lieu de 20,27.

Nous croyons donc que nous avons affaire à une décomposition avec départ de brome sous l'influence de la lumière. Cette hypothèse s'est trouvée renforcée par les expériences que nous avons faites sur le composé chloré de Tschugaëff (10). Celui-ci se décompose également à la lumière en changeant

de coloration et le produit obtenu teinte ensuite l'eau, l'alcool et le chloroforme.

Analyse du composé jaune non insolé. — Subst. 0,4117. Rh : ,094. ClAg : 0,1291. Trouvé o/o. Rh : 22,21; Cl : 7,66. Calculé par $[\text{RhCl}(\text{C}^2\text{O}^4)\text{Py}^3]$: Rh : 22,22; Cl : 7,75

Analyse du produit rouge orangé obtenu après insolation. Subst. 0,4893; Rh : 0,1111. Trouvé o/o : Rh : 22,70.

Dérivés tétrapyridinés.

L'action de la pyridine en excès sur une solution de bromure de rhodium a permis à Jörgensen (11) de préparer le composé tétrapyridiné $\text{Cl}[\text{RhCl}^2\text{Py}^4]$ cristallisé avec 6 molécules d'eau (Delépine (9)). Poursuivant nos recherches comparatives sur les dérivés chlorés et bromés, nous avons procédé avec le bromure de rhodium à des expériences analogues à celles qui ont été faites par les auteurs précédents.

Lorsque nous avons voulu séparer le précipité formé, nous avons eu la surprise de le voir se transformer en quelques heures sur le filtre humide; de jaune, il était devenu orangé, les cristaux dont il était formé primitivement ayant également changé de forme. Nous avons pu réaliser cette transformation en laissant simplement les cristaux dans leur eau-mère. Toutefois ce phénomène étant loin d'être constant, nous nous sommes attaché à étudier soigneusement la formation des deux composés l'un jaune, l'autre orangé, prenant ainsi naissance et pour lesquels l'analyse nous donnait la même formule $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]\cdot 6\text{H}^2\text{O}$, qui correspond au complexe le plus pyridiné que l'on puisse obtenir en faisant agir de la pyridine en excès sur du bromure de rhodium :



$\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]\cdot 6\text{H}^2\text{O}$. *Forme jaune.*

On emploie pour la préparation de $\text{Cl}[\text{RhCl}^2\text{Py}^4]$ 10 molé-

cules de pyridine pour une molécule de chlorure de rhodium ; pour le dérivé bromé, cet excès est insuffisant, car on obtient avec ces proportions surtout $[\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$; il faut employer 40 molécules de pyridine pour une molécule de bromure de rhodium.

Mode opératoire. — On chauffe dans un ballon muni d'un réfrigérant à reflux 80 g. environ de pyridine ; lorsque celle-ci est sur le point de bouillir on ajoute peu à peu 75 cm³ d'une solution de bromure de rhodium renfermant 0 g. 034 de rhodium par centimètre cube ; nous avons opéré de cette manière de façon à éviter la formation d'un précipité brun très difficilement soluble qui se produit toujours lorsque du bromure de rhodium ne se trouve pas en présence d'un très gros excès de pyridine et que l'on n'opère pas à chaud. La couleur du liquide qui se trouve dans le ballon vire rapidement à l'orangé ; il se dépose après quelques instants un précipité cristallin orangé de $[\text{RhBr}^3\text{Py}^3]$ qui se dissout à la longue si on maintient l'ébullition. La solution est alors additionnée de 500 cm³ d'eau bouillante, puis évaporée à 200 cm³ afin de chasser la plus grande partie de la pyridine en excès. Pendant cette évaporation, la solution se trouble légèrement. Par refroidissement il se dépose un abondant précipité cristallin jaune d'or, dont le volume augmente par addition de quelques centimètres cubes d'acide bromhydrique. Il est essoré et lavé avec une petite quantité d'eau de façon à le débarrasser de l'excès de bromhydrate de pyridine et d'acide bromhydrique. L'eau-mère concentrée donne une nouvelle quantité de cristaux. Le produit essoré est dissous dans l'eau bouillante ; le précipité qui avait occasionné un léger trouble lorsqu'on concentrait la solution pour en chasser la pyridine reste sur le filtre. On essore rapidement ; le filtrat par refroidissement donne de nouveau naissance à de nombreux cristaux jaune d'or qui sont essorés, lavés avec une petite quantité d'eau et séchés à l'air. L'eau-mère est ajoutée

à celle qui avait été obtenue auparavant et concentrée pour donner une nouvelle quantité de cristaux.

Analyse. — I. Subst. 0,2864 ; Rh : 0,0386 ; BrAg : 0,2153 ; H₂O : 0,0397. — II. Subst. 0,5174 ; Rh : 0,0700 ; BrAg : 0,3820 ; H₂O : 0,0726. Trouvé o/o : I. Rh : 13,48 ; Br : 31,42 ; H₂O : 13,86. — II. Rh : 13,38 ; Br : 31,43 ; H₂O : 14,03. Calculé pour $\text{BrRh}[\text{Br}^2\text{Py}^4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: Rh : 13,43 ; Br : 31,29 ; H₂O : 14,08.

Propriétés. — Cristaux prismatiques, jaune orangé, dont la solubilité dans l'eau à 15° est de 5 g./l. Ils sont beaucoup plus solubles dans l'eau chaude et dans l'alcool.

Constitution. — La préparation et les propriétés de ce corps sont tout à fait analogues à celles qui ont été décrites pour le composé chloré correspondant, ce qui permet de lui attribuer *a priori* une constitution semblable. D'ailleurs l'ion *brome extérieur* au complexe a pu être mis en évidence :

1° en précipitant par l'acide nitrique la solution de ce composé ; on obtient dans ces conditions le nitrate $(\text{NO}_3)[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ (Voir chap. suiv.) ;

2° en préparant le sel double : $[\text{RhPy}^2\text{Br}^4][\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ obtenu par la réaction suivante :



Dans une solution à 5 g./l. de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ on ajoute la quantité théorique de $[\text{RhPy}^2\text{Br}^4]\text{K}$ dissous préalablement dans l'eau. Il se forme instantanément un précipité cristallin couleur saumon qui est essoré, lavé avec une petite quantité d'eau et séché à l'air. Il est insoluble dans l'eau.

Analyse. — Subst. 0,3424 ; Rh : 0,0613 ; BrAg : 0,3366. Trouvé o/o : Rh : 17,90 ; Br : 41,83. Calculé pour $[\text{RhPy}^2\text{Br}^4][\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$: Rh : 17,76 ; Br : 41,38.

Nous avons précédemment décrit les expériences de décomposition des solutions alcooliques de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ et

montré que deux formes isomériques prenaient naissance dans ces conditions. Or la seule représentation dans l'espace de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ compatible avec ces résultats est celle d'une forme *cis*, puisque seul un composé *cis* peut donner naissance à deux isomères trypiridinés comme le montrent les schémas suivants :

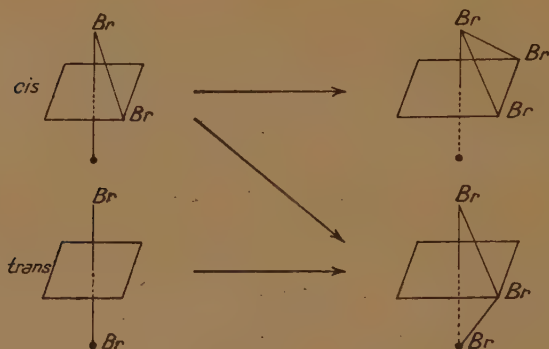


Fig. 7.

$\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. *Forme orangée.*

Nous avons signalé plus haut que, dans certaines circonstances, prenaient naissance des cristaux orangés dont la formule correspondait à celle que nous avons trouvée pour le sel tétrapyridiné de forme jaune.

Les faits observés sont les suivants :

1° Dans les eaux-mères du sel jaune précédemment décrit apparaissent des cristaux orangés dont le volume augmente sans que la solution s'évapore ; ceci indique que la solubilité de la forme orangée est moindre que celle de la forme jaune ;

2° D'autre part, des cristaux jaunes laissés dans leur eau-mère se transforment en cristaux orangés dans l'espace de quelques jours.

La rapidité avec laquelle se poursuivent les phénomènes décrits dans les deux observations précédentes est excessivement variable, quoique toujours plus grande pour la seconde que pour la première. C'est ainsi que la transformation totale des cristaux d'une forme dans l'autre (2^e observation) peut être terminée en quelques heures ou demander, ce qui est un maximum, une huitaine de jours ; tandis que, dans l'eau-mère du complexe tétrapyridiné jaune, la réaction peut n'être pas achevée au bout de plusieurs mois ;

3^o Si les eaux-mères de bromure tétrapyridiné jaune donnent toujours naissance plus ou moins rapidement à des cristaux orangés, la solution aqueuse obtenue en dissolvant ce même sel, à l'état pur, n'en fournit que très rarement, ou après un temps très long. Que peut-il y avoir dans les eaux-mères qui favorise la formation du composé orangé ? Un peu de pyridine ou de bromhydrate de pyridine provenant de l'excès ajouté au cours de la préparation du corps et qui n'a pas été enlevé par le premier lavage de $\text{Br}(\text{RhBr}^2\text{Py}^4)$. Pour vérifier cette hypothèse nous avons fait les expériences suivantes en employant une solution aqueuse à 5 g./l. de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ jaune (M), à laquelle nous avons ajouté de la pyridine ou de l'acide bromhydrique suivant les proportions suivantes :

1^o 50 cm³ M + 0 cm³ 05 Py pure ;

2^o 50 cm³ M + 0 cm³ 5 Py pure ;

3^o 5 cm³ M + 0 cm³ 05 BrH à 40° ;

4^o 10 cm³ M + 0 cm³ 05 BrH à 40° ;

5^o 15 cm³ M + 0 cm³ 05 BrH à 40°.

Ces trois dernières solutions se troublent au moment de l'addition de l'acide bromhydrique, une partie du sel tétrapyridiné jaune s'insolubilisant.

6^o 5 cm³ M + 5 cm³ H₂O + 0,05 BrH à 40° ;

7^o 50 cm³ M + 0 cm³ 05 BrH à 40°.

Après 24 heures les résultats sont les suivants :

A) Essais 1) et 2) : aucun changement apparent.

Essais 3) 4) 5) 7) : a) le précipité jaune s'est complètement

transformé en orangé; b) sur les parois du tube sont apparus de nombreux cristaux orangés;

Essai 6) apparition de cristaux orangés.

B) L'évaporation d'une goutte de chacune de ces solutions sur une lamie de microscope donne : pour 1) et 2), cristaux jaunes ne se transformant pas dans la suite;

Pour 3), 4), 5), 6), 7) cristaux orangés, mêlés de quelques cristaux jaunes qui se sont transformés le lendemain.

De ces expériences nous avons tiré les conclusions suivantes :

1° C'est l'ion brome qui provoque la transformation du composé jaune en complexe orangé, puisque cette dernière forme n'apparaît que dans les solutions où se trouve de l'acide bromhydrique ou du bromhydrate de pyridine, et qu'elle ne prend jamais naissance en présence de pyridine seule.

2° La vitesse de formation du composé orangé n'est pas fonction de la concentration en acide bromhydrique, des traces de cet acide agissant aussi bien que de grosses quantités.

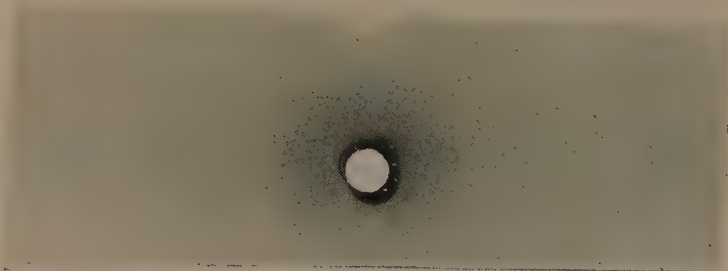
Préparation. — On fait à chaud une solution à 5 g./l. de sel tétrapyridiné jaune ; celle-ci est refroidie et additionnée d'acide bromhydrique à 40° à raison de 0 cm³ 1 pour 100 cm³ de solution.

Après 48 heures elle est évaporée à l'ombre et à froid ; les cristaux orangés déposés sont lavés avec une très petite quantité d'eau et séchés à l'air. Le mode de préparation est long si l'on veut obtenir des quantités notables de sel orangé ; dans ce dernier cas, il vaut mieux opérer en ajoutant à la solution primitive une plus forte quantité d'acide de façon à avoir un précipité jaune abondant ; ce dernier se transforme entièrement en 24 heures en complexe orangé.

Analyse. — Subst. 0,5093 ; Rh : 0,0684 ; BrAg : 0,3769 ; H²O : 0,0713. Trouvé o/o : Rh : 13,45 ; Br : 31,49 ; H²O : 14,00. Calculé pour Br[RhBr²Py⁴] 6H²O : Rh : 13,43 ; Br : 31,29 ; H²O : 14,08.

Propriétés. — Cristaux prismatiques jaune orangé, s'ef-

Rh 4



Forme jaune.
 $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Rh. 5



Forme orange.
 $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4] \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

fleurissant assez rapidement à l'air. Leur solubilité dans l'eau à 15° est de 3,25 g./l.

Les réactions de ce composé ne le différencient aucunement de la forme jaune; c'est ainsi qu'en précipitant une solution de ce sel, (dont on s'est assuré quelle ne renfermait bien que le composé orangé), par l'acide nitrique concentré, l'iodure de potassium, le complexe $[\text{RhPy}^2\text{Br}^4]\text{PyH}$, on obtient les mêmes précipités cristallins qu'avec la forme jaune. Rien ne nous autorise donc à dire que nous sommes en présence d'un isomère de la forme jaune, quoique l'existence de deux isomères tétrapyridinés soit prévue par la théorie de Werner et que l'on ait obtenu à l'examen aux rayons X un diagramme différent pour chacun des deux corps (planche IV).

En définitive, la solubilité dans l'eau et la forme cristalline différencient seules les dérivés tétrapyridinés jaune et orangé.

ACTION DU NITRATE D'ARGENT SUR LE RHODIUM-DIBROMO-TÉTRAPYRIDINE

Si le bromure de rhodium-dibromo-tétrapyridine était un complexe parfait, l'action du nitrate d'argent ne devrait avoir pour effet que de précipiter le brome extérieur de ce composé, suivant la réaction :



et cela, quel que soit l'excès de nitrate d'argent par rapport au bromure de rhodium-dibromo-tétrapyridine, puisque théoriquement seul le brome extérieur est ionisé et précipitable.

En réalité, lorsque nous avons fait agir du nitrate d'argent en excès (en solution à 10 o/o) sur le complexe tétrapyridiné, nous avons observé les phénomènes suivants en opérant :

a) sur une solution alcoolique de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$;

b) sur une solution aqueuse concentrée et chaude de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$;

c) Sur une solution aqueuse diluée et froide de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$.

1° Une première précipitation de bromure d'argent se produit dans chacune des trois solutions *a*, *b* et *c*; la précipitation est rapide dans la solution alcoolique et dans la solution aqueuse concentrée chaude, et plus ou moins lente, suivant la concentration en bromure complexe, dans la solution aqueuse froide.

2° Après séparation, vivement faite par filtration ou centrifugation, du bromure d'argent, les solutions *a* et *b* ne tardent pas à louchir, puis à précipiter en donnant une nouvelle quantité de bromure d'argent.

La solution aqueuse froide ne commence à se troubler qu'après plusieurs heures; le louchissement n'augmente que très lentement et la précipitation continue encore quinze jours après son apparition. D'autre part, les liqueurs obtenues après séparation de ce deuxième dépôt de bromure d'argent, abandonnent, lorsqu'elles sont concentrées, de faibles traces de bromure d'argent et surtout des cristaux orangés correspondant à un composé dans lequel, suivant l'analyse, le rapport $\text{Br}/\text{Rh} = 1$.

De ces faits, nous avons tiré les conclusions suivantes : la précipitation du brome extérieur du complexe devant être immédiate, elle doit correspondre à la première phase de nos expériences, tandis que la seconde phase, qui se poursuit presque indéfiniment avec le temps, doit indiquer une attaque du brome intérieur du complexe par le nitrate d'argent.

Nous avons, pour éclaircir ces faits, essayé de préparer le mononitrate $\text{NO}^3[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ en faisant agir en proportions équimoléculaires le nitrate d'argent sur le bromure complexe :

Une solution de 2 g. 5 de bromure de rhodium-dibromo-

tétrapyridine dans 50 cm³ d'alcool à 95° est additionnée de 0 g. 55 de nitrate d'argent dissous dans la plus petite quantité d'eau possible; la précipitation est immédiate; la solution filtrée est additionnée d'eau distillée et concentrée au bain-marie; par refroidissement se déposent des cristaux jaunes.

Analyse. — A) Subst. 0,2378; Rh : 0,0340; BrAg : 0,1350. B) Subst. 0,1333; Rh : 0,0180; BrAg : 0,0744 Trouvé o/o : A) Rh : 14,29; Br : 24,16. B) Rh : 13,50; Br : 23,75. Rapport Br/Rh : A : 2,2; B : 2,2.

Les résultats de cette analyse montrent avec évidence qu'une partie (1/10^e environ), du bromure de rhodium dibromo-tétrapyridine n'a pas été attaqué par le nitrate d'argent; or ce dernier a été intégralement employé car l'addition d'acide bromhydrique ne produit pas de précipité de bromure d'argent; il n'a pu l'être qu'en réagissant sur le composé qui a pris naissance, c'est-à-dire sur le mononitrate. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons dissous dans l'alcool le mononitrate impur préparé précédemment et avons ajouté dans la solution un peu de nitrate d'argent; il s'est formé immédiatement un précipité cristallin, qui pouvait être un composé d'addition; les résultats analytiques ont fourni les nombres suivants :

Analyse. — Subst. 0,2293; Rh + Ag : 0,0628; Rh : 0,0308; Ag (par diff.) : 0,0320; BrAg : 0,1194 Trouvé o/o : Rh : 13,48; Ag : 13,95; Br : 22,15. Calculé pour NO³[RhBr²Py⁴].NO³Ag : Rh : 12,70; Ag : 13,31; Br : 19,73. Rapport Rh/Ag = 1,0009. Br/Rh = 2,11.

L'analyse, loin d'être parfaite, confirme cependant l'hypothèse que nous avons faite.

Ce complexe de rhodium et d'argent est légèrement soluble dans l'eau. Sa solution :

1° ne tarde pas à se troubler par décomposition du complexe; il se forme un dépôt de bromure d'argent et par évaporation de la solution apparaissent quelques cristaux

orangés semblables à ceux que nous avons déjà rencontrés et dont la formule correspond à un composé ne possédant plus dans sa molécule qu'un atome de brome.

2^o additionnée d'acide bromhydrique, donne une précipité de fines aiguilles. Ce fait prouve que l'atome d'argent du composé $\text{NO}^3[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$. NO^3Ag est à l'intérieur du complexe, puisqu'il échappe à l'action de l'acide bromhydrique avec lequel il donnerait un précipité amorphe de bromure d'argent; d'autre part, l'analyse du précipité de fines aiguilles donne un rapport $\text{Br}/\text{Rh} = 4$, ce qui nous a conduit à écrire la formule du composé d'addition de $\text{NO}^3[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ et du nitrate d'argent : $(\text{NO}^3)^2[\text{RhBrPy}^4\text{BrAg}]$, l'acide bromhydrique aux deux radicaux nitriques pour donner le précipité de fines aiguilles $\text{Br}^2[\text{RhBrPy}^4\text{BrAg}]$.

Analyse. — Subst. 0,5584; Rh + Ag : 0,1373; Rh : 0,0680; BrAg : 0,4768. Trouvé o/o : Rh + Ag : 24,59; Rh : 12,18; Br : 36,46. Calculé pour $\text{Br}^2[\text{RhBrPy}^4\text{BrAg}]$: Rh + Ag : 24,91; Rh : 12,16; Br : 37,78. Rapport Br/Rh : 3,85.

Les nombres de cette analyse ne pouvaient être parfaits, car nous n'étions pas partis de corps absolument purs; néanmoins ils étaient suffisamment précis pour confirmer nos hypothèses. Toutes les expériences précédentes nous amenèrent à étudier systématiquement et très soigneusement l'action du nitrate d'argent sur le bromure de rhodium-dibromo-tétrapyridine.

Ce travail est divisé en trois parties :

- 1^o Mononitrates et dérivés argentiques ; 2^o Dinitrate ;
- 3^o Trinitrate.

1^o *Mononitrates.* — Les expériences précédentes ont montré qu'il n'était pas possible d'obtenir à l'état pur le composé $\text{NO}^3[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ par l'action d'une molécule de nitrate d'argent sur une molécule de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$. Nous avons préparé ce corps en employant l'acide nitrique qui déplace le brome extérieur suivant la réaction :



Suivant les conditions dans lesquelles nous avons opéré, nous avons obtenu : — en milieu alcoolique, avec un excès d'acide nitrique, le sel acide, — en milieu aqueux, sans excès d'acide nitrique, le sel neutre.

Nitrate acide de rhodium dibromo-tétra-pyridine



Préparation. — On dissout 3 g. de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4].6\text{H}^2\text{O}$ dans 200 cm³ d'alcool à 95°; la solution est versée dans 300 cm³ d'un mélange à volumes égaux d'acide nitrique et d'eau. Il se forme immédiatement un précipité très fin qui est essoré, lavé avec de l'acide nitrique au 1/10^e et séché à l'air ou à l'étuve; l'eau-mère est à peine colorée; le rendement atteint 87 o/o. Il ne faut pas employer l'eau ou l'alcool pour laver le mononitrate acide, ce corps se décomposant en perdant de l'acide nitrique et devenant mat, de brillant et satiné qu'il était.

Analyse. — Le corps ne perd rien à l'étuve au-dessous de 100°. I. Subst. 0,5910; Rh : 0,0886; BrAg : 0,3122. — II. Subst. 0,4255; Rh : 0,0633; BrAg : 0,2226. Trouvé o/o : I. Rh : 14,96; Br : 22,48. — II. Rh : 14,85; Br : 22,26. Calculé pour $\text{NO}^3[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]\text{NO}^3\text{H}$: Rh : 14,63; Br : 22,73.

Dosage de NO³H. — Subst. 0,3663; KOH N/10 : 5,15 cc. Trouvé o/o : 8,82. Calculé : 8,94.

Propriétés. — Cristaux microscopiques jaunes, très brillants, ayant la forme de prismes triangulaires. Ce corps est décomposé par l'eau en donnant de l'acide nitrique et le nitrate neutre. Il est assez soluble dans l'alcool à 95°.

Nitrate neutre de rhodium-dibromo-tétrapyridine



Préparation. — On dissout 2 g. 50 de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ dans 300 cm³ environ d'eau chaude; la solution est additionnée

de la quantité théorique d'acide nitrique nécessaire au remplacement du brome extérieur du complexe. Les cristaux formés sont essorés et séchés sous vide.

Analyse. — Subst. 0,2662 ; Rh : 0,0426 ; BrAg : 0,1576. Trouvé o/o Rh : 16,00 ; Br : 25,19. Calculé pour $\text{NO}_3[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$. Rh : 16,07 ; Br : 24,96.

Propriétés. — Cristaux microscopiques jaunes, très plats, de forme rectangulaire, souvent associés en trémies. Ce sel est peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'alcool à 95°.

Dinitrate de rhodium-dibromo-tétrapyridine et argent
 $(\text{NO}_3)_2[\text{RhBr}^2\text{Py}^4\text{Ag}]$.

Préparation. — En faisant agir du nitrate d'argent sur les mononitrates décrits ci-dessus, il se forme dans certaines conditions un précipité cristallin qui est un composé d'addition comme il a été dit plus haut :



La précipitation ne se fait bien qu'en solution alcoolique concentrée ; c'est ainsi que si l'on ajoute à la solution alcoolique du mononitrate du nitrate d'argent qui n'est pas dissous dans une quantité d'eau minime, la précipitation n'a pas lieu. Le composé formé ne peut être lavé, car il se décompose sous l'action de l'eau ; aussi avons-nous dû, pour préparer ce sel, partir des quantités théoriques des composants.

Mode opératoire. — 3 g. 70 de mononitrate acide sont dissous dans 310 cm³ d'alcool à 95°, puis additionnés de 0 cm³ 9 d'une solution de nitrate d'argent à 1 g./cm³. La précipitation est instantanée ; on essore immédiatement le précipité qui est ensuite séché à l'air. Rendement : 75 o/o. La solution-mère, jaune d'or, ne précipite plus par le nitrate

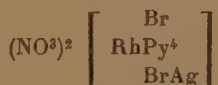
d'argent et ne tarde pas à se troubler en abandonnant du bromure d'argent.

Analyse. — I. Subst. 0,3303 ; Rh + Ag : 0,0853 ; Rh : 0,0430 ; Ag (par diff.) : 0,0423 ; BrAg : 0,1522. — II. Subst. 0,2940 ; Rh + Ag : 0,0762 ; Rh : 0,0380 ; Ag (par diff.) : 0,0382 ; BrAg : 0,1326. — III. Subst. 0,2162 ; Rh + Ag : 0,0565 ; Rh : 0,0281 ; Ag (par diff.) : 0,0284 ; BrAg : 0,1017. Trouvé 0/0 : I. Rh + Ag : 25,85 ; Rh : 13,05 ; Ag : 12,80 ; Br : 19,62. — II. Rh + Ag : 25,92 ; Rh : 13,02 ; Ag : 12,90 ; Br : 19,31. — III. Rh + Ag : 26,13 ; Rh : 12,99 ; Ag : 13,14 ; Br : 20,01. Calculé pour $(\text{NO}_3)_2[\text{RhBr}^2\text{Py}^4\text{BrAg}]$; Rh + Ag : 26,02 ; Rh : 12,70 ; Ag : 13,31 ; BrAg : 19,73.

La séparation du rhodium et de l'argent se fait par l'acide nitrique.

Propriétés. — Cristaux jaunes se présentant au microscope sous forme de minuscules bâtonnets (probablement des prismes) ; ils sont légèrement solubles dans l'eau et dans l'alcool.

Nous avons donné plus haut les raisons qui nous ont fait écrire la formule de ce corps : $(\text{NO}_3)_2[\text{RhBrPy}^4\text{BrAg}]$. On peut admettre que c'est l'affinité du brome pour l'argent qui fait rentrer l'atome d'argent à l'intérieur du complexe, ce que l'on peut mettre en évidence en écrivant la formule du corps sous la forme suivante :



En milieu aqueux ce sel se décompose ; le bromure d'argent sort du complexe et se dépose ; il doit donc rester dans la solution le composé $(\text{NO}_3)[\text{Rh}(\text{NO}_3)\text{BrPy}^4]$; les cristaux qui apparaissent pour une concentration déterminée sont en effet les mêmes que ceux que nous avons obtenus en faisant agir directement deux molécules de nitrate d'argent sur une molécule de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]6\text{H}_2\text{O}$.

En réalité la décomposition du sel de rhodium et d'argent n'est pas aussi simple. A froid la dissociation est très lon-

gue, elle dure plus de quinze jours, et le dépôt de bromure d'argent formé est si fin qu'il est impossible de le séparer de la solution. Nous avons donc opéré à chaud, au bain-marie ; le sel de rhodium et d'argent est dissous dans l'eau à froid ; la solution jaune pâle obtenue est portée au bain-marie ; au bout de quelques instants elle commence à louchir ; la précipitation de bromure d'argent n'est totale qu'au bout de plusieurs heures ; le précipité est séparé. Poids de $(\text{NO}^3)^2[\text{RhBr}^2\text{Py}^4\text{Ag}]$ dissous : 0,4970. Poids BrAg obtenu : 0,1133. Poids BrAg théorique : 0,1152.

La liqueur filtrée est concentrée ; par refroidissement se déposent des cristaux jaunes en paillettes dont la forme et la formule correspondent à celles que nous avons trouvées pour le mononitrate.

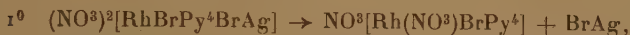
Analyse. — I. Subst. 0,3280 ; Rh : 0,0540 ; BrAg : 0,1907. — II. Subst. 0,3232 ; Rh : 0,0512 ; BrAg : 0,1858. Trouvé o/o. — I. Rh 16,46 ; Br : 24,74. — II. Rh : 15,84 ; Br : 24,46. Calculé pour $\text{NO}^3[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$: Rh : 16,07 ; Br : 24,95.

La proportion de sel isolé et répondant à la formule du mononitrate correspond à environ 10 o/o du poids primitif de la substance.

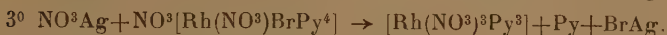
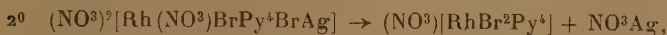
En concentrant l'eau-mère davantage, nous n'avons plus observé la formation de cristaux correspondant au mononitrate, mais après une évaporation assez poussée de la solution, cette dernière dégageait une légère odeur de pyridine et nous avons vu s'y déposer de nouveaux cristaux orangés, bien plus gros que les précédents et dont la forme cristalline ainsi que la formule correspondaient à celles d'un dinitrate $(\text{NO}^3)[\text{RhNO}^3\text{BrPy}^4]$ que nous étudions plus loin.

Enfin, en poussant presque à siccité l'évaporation de la nouvelle eau-mère, nous avons obtenu quelques petits cristaux orangés, différents des précédents, souillés de pyridine provenant de la décomposition du nitrate $\text{NO}^3[\text{Rh}(\text{NO}^3)\text{BrPy}^4]$ et que nous avons identifiés avec le trinitrate $[\text{Rh}(\text{NO}^3)^3\text{Py}^3]$ dont l'étude est faite ci-après.

Tous ces faits prouvent donc que la plus grande partie (90 o/o environ) du sel de rhodium et d'argent se décompose de la façon normale, suivant la réaction :



une faible portion (10 o/o), se dissocie autrement :



La seconde réaction est l'inverse de celle qui a donné naissance au sel d'argent et de rhodium, ce qui peut expliquer l'impossibilité d'obtenir ce composé en solution aqueuse (voir plus haut); la troisième réaction résulte de l'action du nitrate d'argent sur le dinitrate formé dans la décomposition principale.

Dibromure de rhodium-dibromo-tétrapyridine et argent
 $\text{Br}^2[\text{RhBr}^2\text{Py}^4\text{Ag}].$

La formation de ce composé résulte de l'action de l'acide bromhydrique sur le dinitrate étudié précédemment :



Mode opératoire. — 2 g. du nitrate de rhodium et d'argent sont dissous le plus rapidement possible dans la quantité minimum d'eau, soit trois litres environ ; la solution est additionnée de 100 cm³ d'acide bromhydrique pur ; le précipité jaune pâle qui se forme instantanément est essoré, lavé à l'eau et séché à l'air. A l'essorage, une petite quantité du sel, à cause de son extrême finesse, passe à travers le filtre ; pour le récupérer on laisse en repos plusieurs jours, et après ce temps on peut séparer facilement les cristaux par nouvel essorage. Dans ces conditions le rendement est de 86 o/o.

Analyse. — I. Subst. 0,2464 ; Rh + Ag : 0,0605 ; Rh : 0,0310 ; BrAg : 0,2170. — II. Subst. 0,4230 ; Rh + Ag : 0,1038 ; BrAg : 0,3750. — III. Subst. 0,3643 ; Rh + Ag : 0,0907 ; Rh : 0,0468.

Trouvé o/o. — I. Rh + Ag : 24,55 ; Rh : 12,58 ; Br : 37,48. — II. Rh + Ag : 24,54 ; Br : 37,70. — III. Rh + Ag : 24,87 ; Rh : 12,84. Calculé pour $\text{Br}^2[\text{RhBr}^2\text{Py}^4\text{Ag}]$: Rh + Ag : 24,91 ; Rh : 12,16 ; Br : 37,78.

Propriétés. — Cristaux jaunes, apparaissant sous le microscope formés d'aiguilles très fines insolubles dans l'eau.

2° Dinitrates. — Les expériences précédentes nous ont montré que lorsqu'on fait agir du nitrate d'argent en excès sur du bromure $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$, et lorsque d'autre part le sel $(\text{NO}^3)^2[\text{RhBr}^2\text{Py}^4\text{Ag}]$ se décompose dans l'eau, on obtient, par concentration des solutions, de beaux cristaux orangés, dont l'analyse donne comme rapport atomique Br/Rh le nombre 1, ce qui implique que 2 radicaux NO^3 ont été remplacés par 2 radicaux Br.

Il peut exister deux dinitrates isomères correspondant aux formules suivantes :



Nous n'avons obtenu que le premier de ces composés qui est aussi de tous les sels résultant de l'action du nitrate d'argent sur $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$, celui qui est le plus facile à préparer et qui est relativement le plus stable.

Nitrate de rhodium-nitrato-bromo-tétrapyridine



D'après ce qui précède, nous admettons que la formation de ce composé résulte de l'ensemble des trois réactions suivantes :



En réalité le mononitrate est transformé dès qu'il a pris naissance en dinitrate de rhodium et d'argent, ce dernier sel

étant lui-même décomposé d'autant plus vite que la préparation est faite à une température plus élevée ; il faut néanmoins toujours plusieurs heures pour que la dernière réaction soit totale.

Nous retrouvons dans cette préparation un phénomène identique à celui que nous avons observé dans la décomposition par l'eau du sel d'argent et de rhodium : si l'on ne fait agir sur le bromure que les deux molécules de nitrate d'argent théoriques, avant que ne prenne naissance le dinitrate se déposent toujours quelques cristaux en paillettes de mononitrate (5 à 10 o/o), qu'il est du reste facile de séparer par suite de leur très faible solubilité dans l'eau froide ; l'explication de ce fait est la même que celle que nous avons donnée précédemment. Nous avons malgré cela préféré opérer de cette manière plutôt que de mettre un petit excès de nitrate d'argent qui entraîne par la suite la formation de trinitrate en proportion sensible, ce qui est gênant pour l'isolement du dinitrate.

Mode opératoire. — 2 g. de bromure $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4].6\text{H}^2\text{O}$ sont dissous dans 200 cm^3 d'eau ; la solution, chauffée au bain-marie bouillant, est additionnée de 0,887 g. de nitrate d'argent. Il se forme un précipité laiteux de bromure d'argent ; on laisse au bain-marie 5 à 6 heures ; on filtre ; la solution est concentrée à chaud jusqu'à poids total de 59 g. ; par refroidissement elle donne naissance à quelques cristaux en paillettes correspondant au mononitrate ; le poids obtenu est égal à 0,100 g. Après séparation l'eau-mère est concentrée à nouveau jusqu'au poids total de 6 gr. Par refroidissement lent apparaissent de beaux cristaux orangés qui sont essorés, lavés avec une petite quantité d'alcool à 60° et séchés à l'air. Rendement : 74 o/o.

Analyse. — I. Subst. 0,1534 ; Rh : 0,0235 ; H^2O : 0,0125. — II. Subst. 0,5176 ; Rh : 0,0787 ; BrAg : 0,1395 ; H^2O : 0,0416. Trouvé o/o : I. Rh : 15,28 ; H^2O : 7,90. — II. Rh : 15,20 ; Br : 11,47 ; H^2O : 8,03. Calculé pour $\text{NO}^3\text{Rh}(\text{NO}^3)\text{BrPy}^4.3\text{H}^2\text{O}$: Rh : 15,21 ; Br : 11,82 ; H^2O : 7,98.

Propriétés. — Cristaux orangés en forme de lancettes, très solubles dans l'eau. La solution aqueuse de ce sel ne précipite pas par le nitrate d'argent, tout au moins ne précipite qu'excessivement lentement à froid, moins lentement à chaud, cette précipitation s'accompagnant d'une décomposition avec départ de pyridine et formation de trinitrate tripyridiné.

Puisqu'il n'y a pas précipitation immédiate de bromure d'argent par addition de nitrate d'argent, cela prouve bien que le brome est à l'intérieur du complexe, et que la formule du composé doit s'écrire : $\text{NO}^3[\text{Rh}(\text{NO}^3)\text{BrPy}^4].3\text{H}^2\text{O}$.

Nous avons essayé, pour confirmer cette façon d'écrire, d'isoler le sel $\text{Br}[\text{Rh}(\text{NO}^3)\text{BrPy}^4]$ provenant du remplacement du radical NO^3 extérieur par un radical Br ; malheureusement ce composé, s'il existe, doit être excessivement soluble. Nous avons bien réussi, par addition d'un gros excès de bromure de sodium cristallisé à une solution aqueuse concentrée de dinitrate, à insolubiliser des cristaux jaune pâle en forme d'aiguilles, mais ceux-ci sont impurifiables à cause de leur solubilité très grande dans la plupart des solvants du bromure de sodium.

3° *Trinitrate.* — La précipitation du troisième brome de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4]$ se fait en solution aqueuse d'une façon si lente qu'il est pratiquement impossible qu'elle soit totale; nous avons fait l'expérience de chauffer pendant 15 jours au bain-marie une solution de ce bromure additionnée d'un excès de nitrate d'argent; après ce temps, la solution filtrée continuait à précipiter quand on la chauffait de nouveau. La précipitation est beaucoup plus rapide en milieu alcoolique.

Préparation. — 6 g. de $\text{Br}[\text{RhBr}^2\text{Py}^4].6\text{H}^2\text{O}$ sont dissous dans l'eau et additionnés de 4 g. de nitrate d'argent; la solution est chauffée au bain-marie pendant 48 heures; le précipité du bromure d'argent formé est séparé, et l'eau-mère concentrée jusqu'à siccité; la pyridine libérée du complexe donne au produit une consistance visqueuse; on

reprend par l'alcool qui dissout lentement la pyridine et le sel et achève en quelques heures la précipitation de tout le brome à l'état de bromure d'argent. La solution alcoolique filtrée, en s'évaporant lentement à l'air, abandonne des cristaux orangés qui sont pris dans une gangue de pyridine ; en reprenant le tout plusieurs fois par l'alcool à 95°, la pyridine finit par être éliminée en grande partie, et les cristaux déposés, lavés avec une petite quantité d'un mélange à parties égales d'alcool et d'éther, sont séchés à l'air.

Analyse. — I. Subst. 0,2281 ; Rh : 0,0464 ; BrAg : traces. — II. Subst. 0,2747 ; Rh 0,0543 ; BrAg : néant. Trouvé o/o : I. Rh : 20,34 ; Br : traces. — II. Rh : 19,77 ; Br : néant. Calculé pour $[\text{Rh}(\text{NO}_3)_3\text{Py}_3]$: Rh : 19,58 ; Br : néant.

Propriétés. — Cristaux orangés, en forme de losanges à bases tronquées, très solubles dans l'eau.

CONCLUSIONS DE LA DEUXIÈME PARTIE DU CHAPITRE II

1° Il n'y a pas de différence notable entre dérivés dipyridinés bromés et chlorés. Toutefois nous n'avons pu obtenir pour les complexes bromés qu'une série d'isomères.

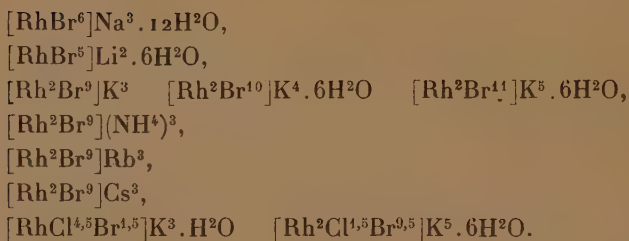
2° Par contre nous avons mis en évidence l'existence de trois dérivés tripyridinés et admis que deux d'entre eux étaient isomères.

3° L'étude de la précipitation de $\text{Br}[\text{Br}^2\text{Py}^4\text{Rh}]$ par le nitrate d'argent nous a permis d'expliquer certains phénomènes ne semblant pas cadrer avec la théorie de Werner et de saisir le mécanisme de cette précipitation par l'isolement du corps intermédiaire instable : $[\text{RhPy}^4\text{Br}^2\text{Ag}](\text{NO}_3)^2$.

CONCLUSION GÉNÉRALE

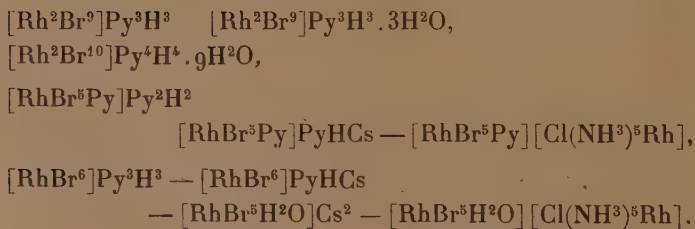
Nous avons donné à la fin de chaque chapitre ou de chaque partie de chapitre les conclusions se rapportant aux expériences qui y étaient décrites. Il est donc inutile que nous les répétions. Nous avons simplement établi ci-dessous la liste des composés nouveaux que nous avons préparés, analysés et décrits :

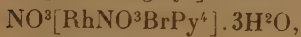
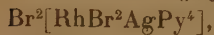
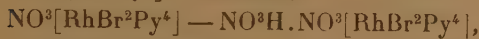
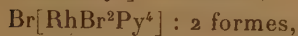
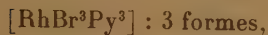
CHAPITRE PREMIER



CHAPITRE II

Première partie.



Deuxième partie.

BIBLIOGRAPHIE

1. CLAUS. — *Beiträge* (1854).
 2. GUTBIER et HUTTLINGER. — *Ber.*, 41 (1908), 210.
 3. BERZÉLIUS. — *Ann. Phys. Chem. Pogg.*, 13 (1828), 437.
 4. LEZIDIÉ. — *Ann. Chim. Phys.*, 17 (1889), 257.
 5. DELÉPINE et BOUSSI. — *Bull. Soc. Chim.*, 23 (1918), 278.
 6. GIRE. — *Bull. Soc. Chim.*, 37 (1925), 596.
 7. DELÉPINE. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 36 (1927), 108.
 8. GOLOUBKINE. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 24 (1910), 388.
 9. DELÉPINE. — *Bull. Soc. Chim.*, 45 (1929), 235.
 10. TSCHUGAEFF. — *Bull. Soc. Chim.*, 25 (1919), 234.
 11. JÖRGENSEN. — *J. prakt. Chem.* (2), 27 (1885), 478.
-

TABLE DES MATIÈRES

	Pages
INTRODUCTION.	I
CHAPITRE PREMIER	
Action des bromures alcalins sur le bromure de rhodium.	2
CHAPITRE II	
Composés bromopyridinés du rhodium	27
<i>Première partie.</i>	
Combinaisons du bromure de rhodium avec le bromhydrate de pyridine	27
<i>Deuxième partie.</i>	
Combinaisons du bromure de rhodium avec :	
a) La pyridine et le bromhydrate de pyridine. . .	47
b) La pyridine : dérivés tripyridinés, tétrapyridinés. Action du nitrate d'argent sur le bromure de rhodium dibromotétrapyridiné. . .	53
CONCLUSION GÉNÉRALE	92

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

**Recherches récentes sur la synthèse
asymétrique.**

VU ET APPROUVÉ :

Paris, le 12 mai 1935.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,
CH. MAURAIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :

Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY.

